N° d'ordre : 185

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude POMMIER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1re Thèse - Alcoxyétains et stannaoxacycloalcanes : synthèse, structure et réactivité.

2e Thèse - Effet Mössbauer, application à l'étain.

soutenues le 16 décembre 1966, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Doyen	*Président*
H. NORMANT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Membre de l'Institut	*Examinateurs*
W. P. NEUMANN, Professeur à l'Université de Giessen	
P. HAGENMULLER, Professeur	
J. VALADE, Professeur	

— 1966 —

N° d'ordre : 185

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude POMMIER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1re Thèse - Alcoxyétains et stannaoxacycloalcanes : synthèse, structure et réactivité.

2e Thèse - Effet Mössbauer, application à l'étain.

---

soutenues le 16 décembre 1966, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Doyen.....	*Président*
H. NORMANT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Membre de l'Institut.....	*Examinateurs*
W. P. NEUMANN, Professeur à l'Université de Giessen.....	
P. HAGENMULLER, Professeur.....	
J. VALADE, Professeur.....	

— 1966 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Melle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	

Professeurs

M. GENEVOIS	Chimie biologique et Physique vég.
M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et Physiologie animale.
M. ROUSSET	Physique générale.
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie.
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Biologie végétale
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie (détaché à la F.S du Maroc)
M. ARZELIES	Physique (détaché à la F.S du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole.
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale

M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. ALLARD	Chimie
M. CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
M. LOUDETTE	Mécanique Physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. LAFARGUE	Physique-C.S.U. de PAU
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie (détaché à la F.S du Maroc)
M. EYME	Botanique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de PAU
M. HOARAU	Chimie physique
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. MARCHAND	Chimie
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
Mme AMICE	Calcul infinitésimal
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURRISSEAU	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M. MAYER	Physique (C.S.U. de PAU).
Melle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la F.S. du Maroc)
Melle LAFFITTE	Physique M.G.P.
M. ROCH	Physique
M. LOCHET	Physique
M. VALADE	Chimie organique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
M. DESTRIAU	Physique
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. CLIN	Géologie
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique M.P.C.
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. N	Botanique
M. N	Physique expérimentale

Maître de conférences honoraire : M. de PUYMALY

Maîtres de conférences :

M. BONASTRE	Chimie (C.S.U. de PAU)
M. BARETS	Biologie animale
M. GROMB	Chimie (C.S.U. de PAU)
M. BELLON	Chimie (détaché à la F.S. du Maroc)
M. HARDY	Chimie
M. BERTHE	Mathématiques (C.S.U. de PAU)
Mme VINH MAU.....	Physique théorique
M. BOUSSEAU	Physique
M. RIBEREAU GAYON Pascal..	Chimie oenologie
M. PINEAU	Chimie (détaché à la F.S. du Maroc)
M. DUPUY	Physique (C.S.U. de PAU)
M. MENNRATH	Physique
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. ANDRE	Biologie générale
Melle DUTRIEU	Physiologie animale
M. RAULT	Chimie minérale
Mme PETIT	Physique
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
Mme LEHMANN	Calcul des probalités
M. LEHMANN	Mathématiques
M. MATTENET	Mathématiques (C.S.U. de PAU)
M. FRESNEL	Mathématiques
M. N	Physique théorique
M. N	Physique (C.S.U. de PAU)

Conseiller Administratif : M. LLORENS

A MES PARENTS

A MA FEMME

A Monsieur le Doyen Raymond CALAS

Professeur de Chimie Organique

à la Faculté des Sciences de Bordeaux

A Monsieur Jacques VALADE

Professeur de Chimie Organique

à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Doyen R.CALAS le témoignage de ma profonde gratitude pour l'accueil bienveillant qu'il m'a toujours réservé et pour les conseils éclairés qu'il a bien voulu me prodiguer.

Mon Maître, Monsieur le Professeur J.VALADE a eu la charge de m'initier à la Recherche. Il a été pour moi le meilleur des modèles et je tiens à l'assurer de ma plus sincère reconnaissance et de mon attachement profond, tant pour la direction scientifique qu'il a assumé que pour les marques d'amitié et de confiance qu'il m'a toujours témoignées.

Monsieur le Professeur H.NORMANT, membre de l'Académie des Sciences, dont les travaux font autorité dans le domaine de la chimie organométallique, m'a fait le très grand honneur de bien vouloir accepter de faire partie de mon Jury de Thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance.

J'adresserai également mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur W.P.NEUMANN, éminent spécialiste de la chimie organostannique, pour avoir bien voulu venir de Giessen afin de juger mon travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le professeur P.HAGENMULLER d'avoir bien voulu faire partie de mon Jury de Thèse, et de m'avoir proposé un deuxième sujet passionnant.

Je suis très obligé à Madame VALADE de m'avoir fait bénéficier constamment de son aide et de son expérience dans de nombreux domaines, en particulier dans celui de la chromatographie en phase gazeuse.

Nombreux ont été ceux qui m'ont apporté leur concours dans le domaine de la physicochimie ; mais je tiens à remercier plus particulièrement Mesdames J.MENDELSOHN et A.MARCHAND pour la compétence et l'amabilité avec lesquelles elles se sont penchées sur les problèmes concernant la spectrographie infrarouge.

Je ne saurais oublier tous mes camarades du Laboratoire de Chimie Organique et en particulier mon ami Michel PEREYRE avec lequel les nombreuses discussions furent toujours très fructueuses et dont les suggestions se révélèrent précieuses.

Enfin je tiens à remercier tout le personnel technique pour l'aide dont il m'a fait bénéficier tout au long de ce travail.

ALCOXYETAINS ET STANNAOXACYCLOALCANES :

SYNTHESE, STRUCTURE, ET REACTIVITE

INTRODUCTION

La chimie des composés organiques des éléments de la colonne IV est dominée par le problème essentiel de la création des liaisons carbone-métal et par les propriétés des molécules ainsi formées.

Bien que l'on ait su depuis le début du siècle préparer des composés organostanniques, le développement de leur chimie est récent. Les facteurs principaux qui l'ont provoqué sont la découverte de nouveaux moyens de synthèse, l'aptitude réactionnelle importante de ces dérivés ainsi que leurs intéressantes applications.

Les résultats remarquables obtenus dans le domaine des composés organosiliciés à liaison Si-O ont entraîné de très nombreuses recherches sur les propriétés de ce chaînon. Par contre, très peu de travaux avaient été réalisés sur leurs isologues stanniques.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à la chimie de la liaison Sn-O-C, aux points de vue de la synthèse, de la réactivité et de la structure des composés organoalcoxylés de l'étain.

Nous envisagerons successivement les problèmes relatifs à l'enchaînement Sn-O-C dans les mono- et dialcoxyétains, puis ceux entraînés par les hétérocycles à la fois stanniques et oxygénés, en établissant un parallèle avec les hétérocycles siliciés correspondants.

Dans une première partie, nous développerons l'étude de la synthèse des monoalcoxyétains par addition des hydrures de trialkylétain sur les composés carbonylés. Nous avons

montré que les radiations ultraviolettes favorisent l'addition de l'hydrure de tributylétain sur les liaisons éthyléniques. Ce mode de catalyse a été appliqué aux dérivés carbonylés : il permet l'addition des hydrures de trialkylétain et conduit à différents alcoxyétains.

Cependant, une réaction concurrente de réduction intervient simultanément : les conditions optimales d'obtention de chacune d'elles seront déterminées. L'étude du mécanisme sera ensuite abordée et, nous appuyant sur des considérations d'ordre stéréochimique et cinétique, nous serons amenés à proposer un processus radicalaire pour l'ensemble de ces réactions.

La réactivité des alcoxyétains vis à vis de dérivés halogénés sera envisagée dans une deuxième partie : c'est ainsi que nous verrons successivement les réactions des chlorosilanes, des halogénures d'alkyle et des halohydrines vis à vis de mono- et dialcoxyétains et de stannaoxacycloalcanes. Nous observerons en particulier que les dialcoxydibutylétains peuvent réagir avec les halogénures d'alkyle avec déplacement d'un seul des deux groupes alcoxyles, permettant ainsi d'obtenir des dérivés du type halogénure d'alcoxydibutylétain qui seront étudiés sur le plan de la structure et de la réactivité.

L'action des halohydrines sur les monoalcoxyétains conduit en général à une réaction d'élimination dont les produits dépendent du réactif utilisé. Nous verrons que, dans certains cas, on obtient des halogénoalcoxyétains stables.

Ces résultats seront étendus au cas des stannoxanes et des dérivés dihalogénés. Cet ensemble nous permettra de proposer un mécanisme qui fait intervenir une étape intermédiaire commune.

Nous aborderons dans la troisième partie, l'étude des stannaoxacycloalcanes. Leur synthèse par réaction des

diols avec le diméthoxydibutylétain conduit, selon le diol utilisé, à des dérivés de condensation soit monomère, soit dimère. Les structures seront déterminées au moyen de différentes techniques physicochimiques.

Nous établirons une relation directe entre la nature du produit de condensation obtenu et celle du diol dont il dérive : en effet, la simple considération de la chélation du diol nous permet de définir la limite du domaine d'existence propre de chaque forme monomère et dimère.

Ces remarques seront généralisées à la série siliciée et une application immédiate à la séparation des stéréoisomères sera envisagée.

Dans cette même série, on obtient à côté des hétérocycles attendus d'importants résidus identifiés à des polymères : une hypothèse de structure sera proposée.

Afin de comparer, pour l'étain et le silicium, les domaines d'existence propres des deux formes monomère et dimère des dérivés de condensation, nous envisagerons enfin la préparation des dibutylsiladioxacycloalcanes homologues des dibutylstannadioxacycloalcanes. Nous montrerons que les limites imposées par la chélation et déterminant l'existence de l'une et l'autre forme, sont très différentes pour les deux séries.

Le plan de notre étude sera le suivant :

TECHNIQUES GENERALES ET MATIERES PREMIERES

- PREMIERE PARTIE -

NOUVEAU MODE DE FORMATION DE LA LIAISON Sn-O-C :

ADDITION DES HYDRURES D'ETAIN AU CARBONYLE.

CHAPITRE I : Addition des hydrures d'étain catalysée par les radiations ultraviolettes : cas des composés éthyléniques fonctionnels.

CHAPITRE II : Addition des hydrures d'étain catalysée par les radiations ultraviolettes : cas des carbonyles cétoniques.

CHAPITRE III : Mécanisme de l'action des hydrures d'étain sur le carbonyle.

- DEUXIEME PARTIE -

REACTIVITE ET PROPRIERES NOUVELLES DE LA LIAISON Sn-O.

CHAPITRE I : Scission par les halogénosilanes.

CHAPITRE II : Scission par les dérivés halogénés organiques.

CHAPITRE III : Réactions des halohydrines avec les alcoxyétains.

CHAPITRE IV : Réactions de dérivés $\alpha\omega$ dihalogénés avec les stannoxanes.

- TROISIEME PARTIE -

SYNTHESE ET STRUCTURE DE STANNA- ET SILAOXACYCLOALCANES.

CHAPITRE I : Stannaoxacycloalcanes : synthèse et structure.

CHAPITRE II : Règles de prévision de la structure des sila-et stannaoxacycloalcanes.

CHAPITRE III : Etude des réactions secondaires de polycondensation en série siliciée.

CHAPITRE IV : Comparaison des résultats en série stannique et silicée.

TECHNIQUES GENERALES ET MATIERES PREMIERES

I - TECHNIQUES GENERALES

1- DOSAGE DES ELEMENTS

a- Dosage de l'étain

Toutes les méthodes décrites de détermination quantitative de l'étain dans les substances organiques sont basées sur sa transformation par oxydation en oxyde d'étain SnO_2. Elles ne diffèrent entre elles que par le mode d'attaque (1,2, 3,4,5).

Pour notre part, nous avons utilisé deux procédés d'oxydation : pour les composés ne contenant pas de brome, l'attaque à l'acide sulfurique pur donne de bons résultats (5). Dans le cas contraire, on met à digérer la prise d'essai dans le mélange sulfo-nitrique durant une journée (3). Quelque soit le mode d'attaque, le processus expérimental est le suivant : dans un creuset de quartz, on pèse environ 0,2g de la substance organostannique que l'on traite selon l'une des deux méthodes ci-dessus. On chauffe très progressivement jusqu'à 180° environ au bain de sable. Lorsque tout l'acide a disparu, on calcine à poids constant au four électrique et l'on pèse, après refroidis-

sement, l'oxyde d'étain obtenu.

b- Dosage du silicium

On utilise également l'oxydation du silicium en silice, mais le processus expérimental est légèrement différent : l'attaque sulfurique est catalysée par une goutte de mercure. Elle est nettement plus longue que dans le cas précédent (6).

c- Dosage des halogènes

Les composés organostanniques halogénés directement sur l'étain sont traités par une solution de soude $\frac{N}{2}$ durant 30 minutes. L'halogénure minéralisé est dosé par la méthode de CHARPENTIER-VOHLARD.

Pour les autres halogénures, nous avons utilisé la méthode à l'alcoolate de STEPANOV-BACON.

d- Dosage de carbone et d'hydrogène

Ces déterminations ont été effectuées dans les laboratoires de Microanalyse du C.N.R.S. auquel nous adressons nos plus vifs remerciements.

2- CONSTANTES PHYSIQUES

Les mesures d'indice et de densité ont été effectuées systématiquement à 20°. Pour la réfraction moléculaire,

nous avons utilisé l'additivité des modules de liaisons. Les valeurs ont été empruntées à K.G. DENBIGH (7) pour les liaisons purement organiques, à E. WARRICK (8) pour le silicium et à R. WEST et E.G. ROCHOW (9) pour les composés organostanniques.

Masses moléculaires

Nous avons employé les méthodes de cryométrie et d'ébulliométrie dans le benzène dont les constantes correspondantes ont été déterminées par référence avec des produits très purs. La plupart de nos composés étant très hydrolysables, nous avons été amenés à dessécher ce solvant très soigneusement. Les appareils utilisés ont été ceux de BECKMANN pour la cryométrie et de SWIETOSLAWSKI pour l'ébulliométrie.

3- CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES

a- Chromatographie en phase gazeuse

Cette technique nous a été extrêmement précieuse pour l'identification des constituants de mélanges complexes, la vérification de la pureté des composés isolés et la préparation d'échantillons purs.

Elle constitue également une méthode de dosage soit par comparaison avec des mélanges tests, soit directement par évaluation de l'aire des pics correspondants à chaque constituant par le calcul ou à l'aide d'un intégrateur. On obtient ainsi, dans la plupart des cas, une précision de l'ordre de 3%.

Les différents appareils utilisés ont été les suivants :

Marque	Usage	Colonnes	Gaz vecteur	Détection
Griffin et George Mark II B	Analytique	d=0,75 cm l=2m	Azote	Catharomètre
Perkin-Elmer 154 DG	Analytique	d=0,5 cm l=2m	Hélium	Catharomètre
Perkin-Elmer F 11	Analytique	capillaires	Azote	Ionisation de flamme
Beckman GC 100 Mégachrom	Préparatif	8 colonnes en parallèle	Hélium	Catharomètre

b- Spectrographie infrarouge

Les spectres de routine ont été effectués au moyen des spectrographes Perkin-Elmer à prisme de NaCl (4000-650 cm^{-1}) et à réseaux (4000-700 cm^{-1}) et Beckman I.R.10 (réseaux 4000-250 cm^{-1}). Pour les déterminations plus précises, nous avons disposé d'un spectrographe Leitz dont le tableau ci-dessous résume les caractéristiques :

Région spectrale (cm^{-1})	Prisme ou réseau	Largeur spectrale de fente (cm^{-1})	Erreur (cm^{-1})	Etalonnage
4000 - 2500	300t/mm	1	$\pm$ 1	CH_4 ; H_2O
2500 - 1700	150t/mm	1	$\pm$ 1	H_2O
1700 - 750	NaCl	2,5	$\pm$ 1	NH_3
750 - 400	KBr	5	$\pm$ 3	Trichloro 1-2-4 benzène

c- Résonance magnétique nucléaire

Nous avons utilisé l'appareil VARIAN type A 60 fonctionnant sur 60 mégacycles. Les références internes ont été, soit le tétraméthylsilane, soit le mélange tétraméthylsilane-benzène qui permet des pointés plus précis.

II - MATIERES PREMIERES

Avant de rapporter la préparation des matières premières utilisées, nous allons justifier du choix de la série que nous avons étudiée.

Il est bien connu que certains composés organostanniques sont toxiques et les accidents provoqués par leur emploi en thérapeutique restent encore dans toutes les mémoires. Leur agressivité est liée à la nature des groupes fixés à l'étain. Les substituants aromatiques confèrent une toxicité pratiquement nulle. Par contre, en ce qui concerne les groupes aliphatiques, dans une même série, la progression est la suivante :

$$RSnX_3 < R_2SnX_2 < R_4Sn < R_3SnH < R_3SnX$$

avec un maximum de toxicité pour le groupe éthyle. Par ailleurs, il nous fallait choisir un radical alkyle tel que ses dérivés possèdent une tension de vapeur compatible avec leur isolement par distillation. Leur toxicité nous a fait éliminer les groupes méthyles, éthyles et propyles. Des considérations de point d'ébullition interdisaient l'emploi des groupes hexyles et heptyles. Les dérivés butylés ne présentant pas les inconvénients énumérés

plus haut, ont été choisis comme série de base.

Certaines précautions sont cependant indispensables, le contact cutané occasionnant des lésions superficielles. Le port de gants en caoutchouc et la manipulation sous une hotte bien ventilée suffisent généralement pour éviter toute difficulté.

La matière première de toutes nos réactions a été le tétra n-butylétain.

De très nombreuses méthodes de synthèse ont été proposées (10 à 16) mais la plus pratique au laboratoire consiste en la réaction des organomagnésiens sur le tétrachlorure d'étain $SnCl_4$ (17 à 19) :

$$SnCl_4 \xrightarrow{RMgX} R_4Sn$$

Le tétraalkyl ou arylétain ainsi obtenu est légèrement souillé de dérivés halogénés : plusieurs méthodes en permettent une purification facile (20,21). Les rendements sont excellents : on obtient à partir du chlorure de butylmagnésium 85% de tétrabutylétain.

On transforme le tétrabutylétain facilement en halogénures de butylétain par de nombreuses méthodes (22 à 29). La plus intéressante fait intervenir une réaction de redistribution (30 à 33) :

$$3\ R_4Sn + SnX_4 \longrightarrow 4\ R_3SnX$$

$$R_4Sn + SnX_4 \longrightarrow 2\ R_2SnX_2$$

$$R_4Sn + 3\ SnX_4 \longrightarrow 4\ RSnX_3$$

Nous l'avons utilisée pour préparer le chlorure de tributylétain et le dichlorure de dibutylétain. Ici encore, les rendements sont excellents (90%).

A partir de ces dérivés halogénés, nous avons préparé l'hydrure de tributylétain, le méthoxytributylétain et l'oxyde de tributylétain. Le diméthoxydibutylétain est obtenu à partir du dichlorure.

Hydrure de tributylétain

Le dérivé halogéné est réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium. Cette méthode (34 à 36) permet d'obtenir facilement l'hydrure d'étain correspondant.

$$4\ R_3SnX + LiAlH_4 \longrightarrow 4\ R_3SnH + LiX + AlX_3$$

Le stannane doit être utilisé rapidement après sa préparation, car il est relativement instable. Il est possible de le conserver quelque temps dans un rectificateur sous vide en l'absence d'oxygène.

Méthoxytributylétain et diméthoxydibutylétain

La réaction de Williamson a été appliquée avec succès aux halogénures d'étain (37). Elle permet l'obtention aisée des alcoxyétains.

$$R_3SnX + NaOR \longrightarrow R_3SnOR' + XNa$$

$$R_2SnX_2 + 2\ NaOR' \longrightarrow R_2Sn(OR')_2 + 2\ XNa$$

On prépare ainsi le méthoxytributylétain et le

diméthoxydibutylétain avec des rendements respectifs de 87 et 80%.

Oxyde de tributylétain

L'action de la soude aqueuse sur un halogénure de tributylétain a été décrite par VAN DER KERK et ses collaborateurs (13). Elle conduit à l'hydroxyde de tributylétain, puis au stannoxane par déshydratation avec des rendements pratiquement quantitatifs.

$$R_3SnX + NaOH \longrightarrow R_3SnOH + NaX$$

$$2\ R_3SnOH \longrightarrow R_3SnOSnR_3 + H_2O$$

PREMIERE PARTIE

NOUVEAU MODE DE FORMATION DE LA LIAISON Sn-O-C :

ADDITION DES HYDRURES D'ETAIN AU CARBONYLE

Les modes de création de la liaison étain-oxygène sont relativement peu nombreux. Ils font intervenir, d'une manière générale, la rupture d'une liaison étain-halogène :

$$R_3SnX + R'OH \longrightarrow R_3SnOR' + XH$$

$$R_3SnX + NaOR' \longrightarrow R_3SnOR' + XNa$$

Ces deux méthodes ont été et sont encore les plus employées. Nous citerons également l'alcoolyse des oxydes d'étain :

$$R_2SnO + 2\ R'OH \longrightarrow R_2Sn(OR')_2 + H_2O$$

et l'alcoolyse des amines stanniques qui est utilisée dans certains cas particuliers :

$$R_3SnNR'_2 + R''OH \longrightarrow R_3SnOR'' + HNR'_2$$

cette dernière réaction permettant de synthétiser les alcoxy-étains triarylés plus facilement que par les méthodes classiques.

Nous allons développer ci-dessous une nouvelle méthode de synthèse des groupes monoalcoxystanniques consistant en l'addition d'hydrures d'étain sur les carbonyles, suivant :

$$R_3SnH + \rangle C{=}O \longrightarrow \rangle CHO\text{-}SnR_3$$

Cette réaction a été mise en évidence grâce à la catalyse ultraviolette qui favorise dans tous les cas les réactions d'addition des hydrures : nous avons étendu, en effet, nos résultats aux liaisons éthyléniques et montré que des additions considérées comme impossibles par d'autres auteurs, interviennent et que d'autres, difficiles, sont facilitées.

CHAPITRE I

ADDITION DES HYDRURES D'ETAIN CATALYSEE PAR LES RADIATIONS ULTRAVIOLETTES : CAS DES COMPOSES ETHYLENIQUES FONCTIONNELS

A- GENERALITES

Les méthodes permettant l'introduction d'un groupe fonctionnel dans une molécule organostannique sont rares et limitées, les possibilités d'effectuer les réactions de la Chimie Organique classique sur les atomes de carbone voisins de l'étain peu nombreuses. D'une manière générale, on peut dire que tous les réactifs faisant intervenir un processus polaire réagiront préférentiellement au niveau de la liaison Sn-C : l'électropositivité de l'atome d'étain joue un rôle déterminant dans ces réactions et constitue le caractère dominant de la chimie organostannique.

On comprend dans ces conditions, que l'essor de la chimie organostannique fonctionnelle ait été freiné. Les mé-

thodes permettant l'obtention de dérivés fonctionnels n'ont été proposées que récemment. Parmi celles-ci, nous en retiendrons deux :

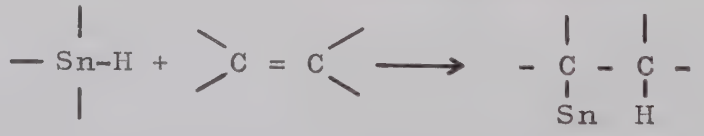
- La réaction de diazoïques fonctionnels sur les hydrures d'étain (38) :

$$R_3SnH + N_2CHR' \longrightarrow R_3SnCH_2R' + N_2$$

permet l'introduction de quelques fonctions (ester, cétone, nitrile) en α de l'étain. A partir des halogénures, on obtient des halogénoalcoylétains, bases de nombreuses réactions (39, 40, 41). Cependant, la difficulté de synthèse des diazoïques de départ limite l'emploi de ce procédé.

- L'addition d'hydrures d'étain sur les liaisons multiples est par contre beaucoup plus générale :

A partir de 1956, VAN DER KERK et ses collaborateurs (42, 43, 44) ont montré que les hydrures d'étain peuvent s'additionner aux liaisons éthyléniques selon :



Le sens de l'addition est normal (selon MARKOVNIKOW) si l'on considère que la molécule d'hydrure est polarisée de la façon suivante :

$$R_3Sn^{\delta+} - H^{\delta-}$$

L'hydrogène se fixe donc sur le carbone le plus substitué.

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + \equiv SnH \longrightarrow \equiv Sn\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R$$

Dans les cas envisagés par ces auteurs, un simple chauffage des réactifs permet d'obtenir avec de bons rendements les produits d'addition.

Cependant, de nombreux composés semblent réfractaires à une addition sur la liaison éthylénique par voie thermique :

- L'hydrure de tripropylétain ne réagit ni avec l'alcool allylique, ni avec l'octène-1 (45) et, pour notre part, nous avons relevé toute une série d'exceptions de ce type, en particulier dans la série allylique.

- D'autre part, des échecs sont enregistrés lorsque la double liaison n'est pas terminale. Cependant, dans ce cas, des réactions d'addition sont observées si l'insaturation est fortement conjuguée (crotonate d'éthyle, nitrile crotonique, nitrile cinnamique). De nombreux résultats confirmant cette remarque ont été rapportés récemment, en particulier par PEREYRE (46).

- De plus, l'addition sur des composés éthyléniques comportant une fonction susceptible d'hydrogénolyse, est rendue impossible par la réaction préférentielle du stannane sur celle-ci. C'est le cas des dérivés éthyléniques halogénés : on assiste alors à une réduction conduisant à la formation de carbure éthylénique et d'halogénure d'étain (47, 48) selon :

$$R_3SnH + X\left[\begin{array}{c}|\\C\\|\end{array}\right]_n CH{=}CH_2 \longrightarrow R_3SnX + H\left[\begin{array}{c}|\\C\\|\end{array}\right]_n CH{=}CH_2$$

- Enfin, certaines fonctions réagissent sur la liaison Sn-C après formation du produit d'addition. Un exemple en est fourni lors de l'addition de $(C_6H_5)_3SnH$ sur l'acide acrylique :

$$(C_6H_5)_3SnH + CH_2=CH-COOH \longrightarrow (C_6H_5)_3SnCH_2CH_2COOH$$

$$(C_6H_5)_3SnCH_2CH_2COOH \longrightarrow C_6H_6 + (C_6H_5)_2\overset{+}{Sn}CH_2CH_2COO^-$$

On assiste dans ce cas à la formation d'un "sel interne" (45). Cette réaction se produit uniquement avec les triarylstannanes : les trialkylstannanes conduisent aux acrylates correspondants (49, 50).

$$R_3SnH + CH_2=CH-COOH \longrightarrow CH_2=CH-COOSnR_3 + H_2$$

En résumé, l'addition des stannanes peut être limitée par :

a- Une absence de réactivité de l'éthylénique due aux effets électroniques ou stériques.

b- Une compétition avec la réactivité propre de la fonction.

Nous nous sommes surtout attachés à l'étude du premier groupe d'exceptions.

On pouvait penser que l'emploi de catalyseurs faciliterait l'addition des stannanes, augmenterait de ce fait la vitesse d'addition par rapport à la vitesse de réaction de la fonction, et permettrait l'isolement du dérivé stannique.

Plusieurs tentatives dans ce sens avaient été effectuées, cependant, les catalyseurs employés (acide hexachloroplatinique, platine sur carbone) (49, 51, 52) n'avaient donné aucun résultat.

Nous avons pour notre part, par analogie avec la série siliciée, utilisé la catalyse par les rayons ultraviolets bien qu'ils aient été signalés comme dégradant la molécule d'hy-

drure stannique (53). Nous espérions que si la réaction d'addition avait lieu, elle serait plus rapide que la dégradation, tout au moins pour les hydrures de trialkylétain plus stables que leurs homologues triarylés. Comme nous le verrons dans la partie expérimentale, cette hypothèse a été vérifiée et cette méthode nous a donné d'excellents rendements (parfois quantitatifs) dans les cas où l'addition est empêchée par des effets électroniques (54, 55, 56). Par contre ce mode de catalyse est inopérant lorsque l'effet stérique intervient de manière prépondérante. Enfin, nous avons pu réaliser une hydrostannation partielle de molécules éthyléniques halogénées, dans le cas du chloro-11 undécène-1 dans lequel les deux pôles réactifs sont très éloignés.

Simultanément, W.P. NEUMANN et ses collaborateurs ont montré que d'autres catalyseurs (chlorure de zinc, azobisisobutyronitrile (A.I.B.N.) et dérivés du même type) sont également très actifs (57).

Par la suite, la catalyse par les rayons ultraviolets a été largement utilisée en série stannique et cette méthode n'est pas limitative aux quelques exemples que nous avons choisis, mais elle présente un caractère de généralité (46, 58, 59, 60).

Nous allons rapporter ci-dessous nos résultats expérimentaux relatifs :

- soit à des réactions d'hydrostannation qu'il n'est pas possible de réaliser par simple effet thermique ; nous verrons successivement le cas des carbures, des alcools, des esters et des éthers oxydes.

- soit la compétition hydrostannation-hydrogénolyse dans le cas des halogénures éthyléniques.

Toutes ces expériences ont été conduites sous

irradiation ultraviolette dans des conditions que nous préciserons.

Mécanisme

De nombreux travaux relatifs au mécanisme de ces réactions ont été développés ces dernières années, et les résultats semblent bien souvent contradictoires. On a, tout d'abord, envisagé (45) l'hypothèse d'un mécanisme ionique, l'addition étant facilitée lorsque la liaison éthylénique est très polarisée, la présence d'un inhibiteur de radicaux libres (hydroquinone) restant alors sans effet. Par contre, les catalyseurs utilisés actuellement sont spécifiques des réactions radicalaires. D'autre part, NEUMANN (61) a montré que certaines réactions étaient empêchées par des accepteurs de radicaux libres du type "galvinoxyle", alors que l'A. I. B. N. les rend immédiates et totales.

Il semble donc que, selon l'éthylénique utilisé, les deux mécanismes interviennent. On doit peut être rechercher une des causes de cette apparente dualité dans le fait que les liaisons éthyléniques conjuguées sont extrêmement réactives, le stannane pouvant alors se fixer sans aucune difficulté et par conséquent sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un catalyseur. Le caractère radicalaire réel est alors masqué et il n'est possible de le mettre en évidence que dans les cas où l'addition est difficile.

Des travaux récents semblent confirmer l'ensemble de ces remarques (192).

B- REACTIONS D'ADDITION

Dans tous les cas les réactifs sont placés dans un ballon en pyrex surmonté d'un réfrigérant à reflux, l'ensemble est mis en atmosphère d'azote sec, protégé de l'humidité par une colonne à chlorure de calcium et isolé par un compte-bulle à mercure. L'irradiation est effectuée au moyen d'un brûleur de quartz Philips HPK 125, dont le spectre d'émission est bien connu (62), placé à 20 cm environ du ballon à irradier. La chaleur dégagée permet d'atteindre une température de réaction de l'ordre de 70-80°C.

1- Cas des liaisons éthyléniques ne conduisant pas à l'hydrostannation par simple effet thermique

a- Carbures : cas de l'octène-1

On irradie pendant 18 heures le mélange suivant :

$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g
$CH_3(CH_2)_5CH=CH_2$	0,089 mole	10 g

La distillation permet de séparer les fractions suivantes :

1- E_{760} : 122° 5,6 g

2- $E_{1,5}$: 90° 1,7 g

3- $E_{1,5}$: 150° 7,2 g

4- Résidus

La fraction 1 est constituée d'octène n'ayant pas réagi ; la fraction 2 est identifiée à de l'hydrure de tributylétain ; les caractéristiques de la fraction 3 sont les suivantes :

n_D^{20} : 1,4743 d_4^{20} : 1,0250

RM calculé pour $C_{20}H_{44}Sn$: 110,72 ; trouvé : 110,55

Analyse $C_{20}H_{44}Sn$:	Calc.% :	C 59,5	H 10,9	Sn 29,5
	Tr. :	59,5	10,5	29,8

La fraction 3 est identifiée à l'octyltributylétain (rendement*: 53%), obtenu selon :

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_3(CH_2)_5CH=CH_2 \longrightarrow (C_4H_9)_3Sn(CH_2)_7CH_3$$

b- Alcools

α- Alcool allylique

$(C_4H_9)_3SnH$	0,051 mole	15 g
$CH_2=CH-CH_2OH$	0,072 mole	4,2 g

La distillation permet d'isoler, à côté des fractions de tête et de queue correspondant aux réactifs utilisés, 9,4 g d'un produit possédant les caractéristiques suivantes :

$E_{0,4}$: 133° n_D^{20} : 1,4895 d_4^{20} : 1,1272

RM calculé pour $C_{15}H_{34}OSn$: 89,12 ; trouvé : 89,43

* Les rendements sont évalués par rapport à la quantité de $(C_4H_9)_3SnH$ de départ.

Analyse $C_{15}H_{34}OSn$:	Calc.% :	C 51,62	H 9,75	Sn 34,0
	Tr. :	51,60	9,60	34,5

Le spectre infrarouge effectué en film et en solution très diluée dans CCl_4 montre la présence d'une bande ν (OH), associée dans le premier cas, libre dans le second. D'autre part, les constantes et analyses correspondent à l'hydroxy-3 propyltributylétain (rendement 50%) :

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_2=CH-CH_2OH \longrightarrow (C_4H_9)_3SnCH_2CH_2CH_2OH$$

Ce même composé avait été préparé par une autre voie (63) par action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium sur le carbométhoxy-3 éthyltributylétain :

$$(C_4H_9)_3SnCH_2CH_2COOCH_3 + LiAlH_4 \longrightarrow (C_4H_9)_3Sn(CH_2)_3OH$$

La seule constante physique donnée, le point d'ébullition (117/12 mm) ne correspondant pas à la nôtre, nous avons été amenés à envisager le recoupement par voie chimique suivant :

1- estérification de l'alcool allylique :

$$CH_2=CH-CH_2OH + CH_3COOH \longrightarrow CH_2=CH-CH_2OOC-CH_3$$

2- addition de l'hydrure de tributylétain sur l'acétate :

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_2=CH-CH_2OOC-CH_3 \xrightarrow{U.V.} (C_4H_9)_3Sn(CH_2)_3OOC-CH_3$$

3- saponification de l'ester stannique :

$$(C_4H_9)_3Sn(CH_2)_3OOC-CH_3 \xrightarrow{OH^-} (C_4H_9)_3Sn(CH_2)_3OH$$

Nous verrons plus bas les étapes 2 et 3, l'acétate d'allyle ne donnant pas d'addition thermique avec le tributylstannane.

β- Alcool undécylénique

On irradie pendant 20 heures le mélange suivant :

$(C_4H_9)_3SnH$	0,411 mole	12 g
$CH_2=CH(CH_2)_8CH_2OH$	0,128 mole	20 g

Après avoir éliminé par distillation l'excès d'alcool et le stannane non utilisé, on recueille 8 g d'une fraction ayant les caractéristiques suivantes :

$E_{1,1}$: 210° n_D^{20} : 1,4868 d_4^{20} : 1,0510

RM calculé pour $C_{23}H_{50}OSn$: 126,16 ; trouvé : 126,11

Analyse $C_{23}H_{50}OSn$: Calc.% : C 59,90 H 10,85 Sn 25,8

Tr. 59,80 10,65 25,7

On identifie donc cette fraction à l'hydroxy-11 undécanyltributylétain (rendement : 42%).

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_2=CH(CH_2)_8CH_2OH \longrightarrow (C_4H_9)_3Sn(CH_2)_{10}CH_2OH$$

c- Esters : cas de l'acétate d'allyle

L'acétate d'allyle est obtenu par estérification, sa pureté vérifiée par chromatographie en phase gazeuse et par ses constantes physiques.

La réaction d'addition est réalisée sous irradia-

tion pendant 20 heures.

$(C_4H_9)_3SnH$	0,064 mole	20 g
$CH_3COOCH_2CH=CH_2$	0,120 mole	12 g

La distillation permet de séparer :

1- E_{760} : 102-103° 6 g (acétate d'allyle)

2- E_1 : 84-142° 3,3 g (tributylstannane et têtes)

3- E_1 : 142° 13 g

La fraction 3 présente les caractéristiques suivantes :

n_D^{20} : 1,4766 d_4^{20} : 1,1194

RM calculé pour $C_{17}H_{36}O_2Sn$: 98,59 ; trouvé : 98,61

Analyse $C_{17}H_{36}O_2Sn$: Calc.% : C 52,21 H 9,21 Sn 30,35

Tr. : 52,0 8,93 30,42

Les analyses et le spectre infrarouge confirment qu'il s'agit de l'acétoxy-3 propyltributylétain :

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_3COOCH_2CH=CH_2 \longrightarrow (C_4H_9)_3Sn(CH_2)_3OOCCH_3$$

Rendement : 39%.

Saponification de l'ester stannique

On place au reflux pendant une heure :

$(C_4H_9)_3Sn(CH_2)_3OOCCH_3$	0,025 mole	10 g

KOH alcoolique N/2 en excès 100 cm^3

La réaction terminée, on extrait à l'eau, puis à l'éther. La fraction éthérée est séchée sur sulfate de sodium puis distillée. On obtient ainsi 6 g de produit ayant les caractéristiques suivantes :

$E_{0,1}$: 127° n_D^{20} : 1,4890 d_4^{20} : 1,1252

RM calculé pour $C_{15}H_{34}OSn$: 89,12 ; trouvé : 89,44

Analyse $C_{15}H_{34}OSn$: Calc.% : C 51,62 H 9,75 Sn 34,0

Tr. : 51,90 9,55 34,6

Nous constatons que les constantes physiques de ce produit sont identiques à celles du dérivé d'addition du tributylstannane sur l'alcool allylique. Par ailleurs, leurs spectres infrarouges sont parfaitement superposables. Il s'agit donc bien de l'hydroxy-3 propyltributylétain.

$$(C_4H_9)_3Sn(CH_2)_3OOCCH_3 \xrightarrow{OH^-} (C_4H_9)_3Sn(CH_2)_3OH$$

Ce produit est identique à celui obtenu par emploi de l'A.I.B.N. comme catalyseur et décrit par NEUMANN (64).

d- Ethers oxydes

α- Ether méthylallylique

L'irradiation est effectuée durant 6 heures.

$(C_4H_9)_3SnH$ 0,034 mole 10 g

$CH_3OCH_2CH=CH_2$ 0,069 mole 5 g

Par distillation, on obtient :

1- E_{760} : 42° 2,5 g

2- $E_{0,6}$: 117° 11,1 g

La fraction 1 est constituée par l'excès d'éther utilisé. La fraction 2 présente les caractéristiques suivantes :

n_D^{20} : 1,4748 d_4^{20} : 1,0841

RM calculé pour $C_{16}H_{36}OSn$: 93,95 ; trouvé : 94,24

Analyse $C_{16}H_{36}OSn$: Calc.% : C 52,8 H 9,9 Sn 32,96

Tr. : 52,4 9,6 32,98

Il s'agit donc du méthoxy-3 propyltributylétain obtenu avec un rendement de 95% suivant :

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_3OCH_2CH=CH_2 \longrightarrow (C_4H_9)_3SnCH_2CH_2CH_2OCH_3$$

Le spectre infrarouge confirme la présence de la fonction éther-oxyde (ν(COC)1120 cm^{-1}).

β- Ether phénylallylique

$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g
$C_6H_5OCH_2CH=CH_2$	0,037 mole	5 g
Ether butylique		10 g

La durée d'irradiation est de 22 heures.

Après réaction, la distillation permet de récupérer :

1- Ether butylique

2- E_{30} : 95° 0,5 g

3- $E_{0,5}$: 175° 10,8 g

4- Résidus

La fraction 3 présente les caractéristiques suivantes :

n_D^{20} : 1,5118 d_4^{20} : 1,124

RM calculé pour $C_{21}H_{38}OSn$: 113,68 ; trouvé : 113,91

Analyse $C_{21}H_{38}OSn$: Calc.% : C 59,2 H 8,9 Sn 27,9

Tr. : 58,7 8,7 28,4

Nous obtenons par conséquent le phénoxy-3 propyltributylétain, avec un rendement de 70% :

$$(C_4H_9)_3SnH + C_6H_5OCH_2CH=CH_2 \longrightarrow (C_4H_9)_3SnCH_2CH_2CH_2OC_6H_5$$

Le spectre infrarouge confirme la structure de ce dérivé.

γ - Ether éthylvinylique

Dans ce cas, si la réaction d'addition a lieu, on doit obtenir un composé comportant une fonction en position β par rapport à l'étain. On sait la réactivité très particulière des composés organométalliques β fonctionnels : il était intéressant d'observer si pour cet éther, on isolait le produit d'addition ou bien si une réaction de dégradation intervenait. On a montré pour l'acétate de vinyle que l'addition n'a lieu qu'en présence de catalyseurs (64,65).

A cet effet, on irradie pendant 20 heures le mélange suivant :

$(C_4H_9)_3SnH$	0,205 mole	60 g
$C_2H_5OCH=CH_2$	0,555 mole	40 g

Nous n'observons aucun dégagement gazeux au cours de la réaction. La distillation ultérieure permet d'isoler 73 g d'une fraction ayant les caractéristiques suivantes :

E_2 : 127° n_D^{20} : 1,4722 d_4^{20} : 1,0770

RM calculé pour $C_{16}H_{36}OSn$: 93,99 ; trouvé : 93,39

Analyse $C_{16}H_{36}OSn$: Calc.% : Sn 32,72

Tr. 32,92

Nous sommes en présence de l'éthoxy-2 éthyltributylétain (rendement : 93%) obtenu suivant :

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_2=CHOC_2H_5 \longrightarrow (C_4H_9)_3SnCH_2CH_2OC_2H_5$$

Remarque

Il semble, du fait de la bonne stabilité de ce composé, que l'effet β soit moins sensible en série stannique que, par exemple, en série siliciée. Nous avons cependant vérifié que la réactivité chimique est comparable à celle de son homologue silicié (66,67). Les réactions avec le chlorure d'acétyle et le le chlorotriméthylsilane sont immédiates, totales et exothermiques. Elles conduisent respectivement à l'acétate d'éthyle et à l'éthoxytriméthylsilane avec dégagement d'éthylène, suivant :

$$(C_4H_9)_3SnCH_2CH_2OC_2H_5 + CH_3COCl \longrightarrow$$

$$(C_4H_9)_3SnCl + CH_2{=}CH_2 + CH_3COOC_2H_5$$

$$(C_4H_9)_3SnCH_2CH_2OC_2H_5 + (CH_3)_3SiCl \longrightarrow$$

$$(C_4H_9)_3SnCl + (CH_3)_3SiOC_2H_5 + CH_2{=}CH_2$$

On retrouve donc bien un effet β dont l'interprétation par le mécanisme de push-pull cyclique proposé par WHITMORE est vraisemblable (68).

2- Compétition hydrostannation-hydrogénolyse

Elle concerne des molécules éthyléniques comportant une fonction susceptible d'hydrogénolyse : on aura compétition entre la réaction d'addition normale et la réaction de réduction. Nous avons tenté de favoriser la première par l'emploi d'un catalyseur, dans le cas des halogénures éthyléniques (chlorure d'allyle et chlorure d'undécényle).

a- Chlorure d'allyle

Dans les conditions habituelles, on irradie :

$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g
$CH_2=CHCH_2Cl$	0,034 mole	2,6 g

On observe immédiatement un dégagement gazeux qui fournit après 15 heures de réaction,400 cm^3 d'un gaz identifié à du propène.

La distillation donne une seule fraction :

$E_{1,5}$: 115° 9,5 g

identifiée à du chlorure de tributylétain.

Nous pouvons conclure qu'aucune réaction d'addition n'intervient. En effet, dans le cas contraire, nous aurions obtenu soit l'adduct correspondant, soit ses produits de dégradation. On a montré en série siliciée que le carbure formé est du cyclopropane (67), on devrait donc attendre ici la réaction suivante :

$$R_3SnH + CH_2=CHCH_2Cl \longrightarrow R_3SnCH_2CH_2CH_2Cl \downarrow R_3SnCl + \begin{array}{c} CH_2CH_2 \\ \diagdown\diagup \\ CH_2 \end{array}$$

Or nous n'avons jamais pu mettre en évidence la formation d'un tel composé, mais seulement celle du propène. Il semble donc que seule la réaction d'hydrogénolyse du produit initial intervienne,selon :

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_2=CHCH_2Cl \longrightarrow (C_4H_9)_3SnCl + CH_2=CHCH_3$$

b- Chlorure d'undécènyle

$(C_4H_9)_3SnH$	0,034	mole	10 g
$ClCH_2(CH_2)_8CH=CH_2$	0,033	mole	6,3 g

Durée de l'irradiation : 20 heures.

A la fin de la réaction, on procède à la distillation fractionnée du mélange :

1- $E_{1,5}$: 49° 2,9 g

2- $E_{1,5}$: 80-120° 7,2 g

3- $E_{0,5}$: 175-180° 3 g

4- Résidus

La première fraction est constituée par de l'undécène. La seconde est un mélange de chlorure d'undécènyle et de chlorure de tributylétain provenant de l'hydrogénolyse. Nous avons particulièrement étudié la fraction 3. Elle contient un dérivé chloré (test de Beilstein positif), nous en avons effectué le dosage du chlore par la méthode de Stépanov. Les résultats de l'analyse sont les suivants :

Analyse $C_{23}H_{49}ClSn$:	Calc.% :	Sn 24,0	Cl 7,41
$C_{23}H_{50}Sn$:	Calc.% :	25,86	0
	Tr. :	24,38	3,16

Les valeurs trouvées pour le chlore et l'étain montrent que nous sommes en présence d'un mélange. Le point d'ébullition permet de penser qu'il est constitué d'undécanyltributylétain provenant de l'addition du stannane sur l'undécène

de réduction et de chloro-11 undécanyltributylétain. Le dosage de chlore, plus précis que le dosage d'étain, nous permet d'évaluer à 45% la quantité de ce deuxième produit dans le mélange.

On observe donc la formation des composés correspondants aux réactions suivantes :

1- Réduction

$$(C_4H_9)_3SnH + ClCH_2(CH_2)_8CH=CH_2 \longrightarrow (C_4H_9)_3SnCl + CH_3(CH_2)_8CH=CH_2$$

2- Addition sur le composé de réduction

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_3(CH_2)_8CH=CH_2 \longrightarrow (C_4H_9)_3Sn(CH_2)_{10}CH_3$$

3- Addition sans réduction

$$(C_4H_9)_3SnH + Cl(CH_2)_8CH=CH_2 \longrightarrow (C_4H_9)_3Sn(CH_2)_{10}CH_2Cl$$

dans les proportions de 67% de 1, 11% de 2 et 9% de 3.

Il résulte de l'étude de ces deux exemples que malgré l'intervention du catalyseur, l'activité réductrice du stannane est prépondérante. Cependant, il est intéressant de noter qu'il est possible d'obtenir, dans certains cas, une proportion non négligeable de dérivé halogéné d'addition.

3- Commentaires et conclusions

En résumé, nous avons obtenu des réactions d'hydrostannation, non réalisées précédemment, par l'intermédiaire de catalyseurs qui avaient été rejetés du fait de l'instabilité des stannanes en leur présence. Nous avons, par cette voie, synthétisé de nouvelles molécules organostanniques fonctionnelles et confirmé au passage la réactivité particulière des dérivés β fonctionnels.

Cependant, il faut noter que la catalyse par les radiations ultraviolettes est sans effet quand la double liaison éthylénique est non terminale et l'effet stérique important (46).

Lorsque deux types de réactions sont en compétition, la présence de rayons ultraviolets permet dans certains cas la formation de dérivés stanniques inaccessibles directement.

CHAPITRE II

ADDITION DES HYDRURES D'ETAIN CATALYSEE PAR LES RADIATIONS ULTRAVIOLETTES : CAS DES CARBONYLES CETONIQUES

Le carbonyle des aldéhydes et des cétones réagit facilement avec des composés dont un hydrogène intervient sous forme d'ion hydrure. Les exemples les plus courants sont les réactions des hydrures métalliques (hydrure de lithium et d'aluminium par exemple). Dans la plupart des cas, l'addition conduit à un intermédiaire,

$$LiAlH_4 + \diagup\!\!\diagdown C{=}O \longrightarrow (\diagup\!\!\diagdown CHO)_4AlLi$$

dont l'hydrolyse donne naissance à l'alcool correspondant à la cétone ou à l'aldéhyde de départ. L'ensemble de ces réactions équivaut à une réduction.

Cependant, à côté de ces hydrures minéraux, un certain nombre de travaux ont été développés dans le domaine de composés dont l'hydrogène réactif est lié à un élément à caractère métallique moins affirmé ou atténué par la présence de grou-

pes organiques liés au métal. C'est le cas, en particulier, des éléments de la colonne IV_B. Il faut en excepter les dérivés du carbone ; les haloformes s'additionnent sur le carbonyle des cétones (69), mais pour conduire directement à un alcool tertiaire :

$$X_3CH + \diagup\!\!\diagdown C{=}O \longrightarrow \diagup\!\!\diagdown C\begin{matrix}\diagup CX_3 \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Dans ce cas, le carbone plus négatif que l'hydrogène, provoque l'attaque nucléophile du carbonyle :

$$X_3CH \longrightarrow X_3C^{\delta-} + H^{\delta+}$$

Par contre, les autres éléments de la colonne IV_B ayant un caractère métallique croissant du silicium au plomb, on retrouve les phénomènes observés dans le cas des hydrures.

En chimie organosilicique, on a montré que les hydrogénosilanes s'additionnent dans certaines conditions sur le carbonyle des cétones et des aldéhydes. R. CALAS et col. ont montré que le trichlorosilane $HSiCl_3$ conduit à une addition (70, 71), suivant :

$$HSiCl_3 + \diagup\!\!\diagdown C{=}O \xrightarrow{U.V.} \diagup\!\!\diagdown CHOSiCl_3$$

Les triorganosilanes se fixent également, mais dans des conditions expérimentales différentes. Les dérivés siliciés d'addition obtenus permettent de passer soit aux alcools par hydrolyse directe, soit aux esters par action d'halogénures ou d'anhydrides d'acides (72, 73, 74), selon :

$$\diagup\!\!\diagdown CHOSi\Sigma_3 + H_2O \longrightarrow \diagup\!\!\diagdown CHOH + \Sigma_3SiOH$$

$$\diagup\!\!\diagdown CHOSi\Sigma_3 + RCOCl \longrightarrow \diagup\!\!\diagdown CHOC(=O)R + ClSi\Sigma_3$$

Il s'agit ici encore d'une réduction du carbonyle

en deux étapes. On a montré que les bilans stéréochimiques de la réduction par les silanes sont voisins de ceux des autres hydrures métalliques.

Dans le cas du germanium, le mode d'action des germanes est identique : on observe une addition sur les carbonyles (75).

$$R_3GeH + \diagup\!\!\diagdown C{=}O \longrightarrow \diagup\!\!\diagdown CHOGeR_3$$

En chimie organostannique par contre, les premières réactions des hydrures d'étain sur le carbonyle furent considérées comme des réactions de réduction directe.

En effet, H.G. KUIVILA et O.F. BEUMEL (76) décrivent la réduction directe de cétones et d'aldéhydes en alcools correspondants, à l'aide du dihydrure de diphénylétain :

$$Ar_2SnH_2 + \diagup\!\!\diagdown C{=}O \longrightarrow Ar_2Sn + \diagup\!\!\diagdown CHOH$$

J.G. NOLTES et G.J.M. VAN DER KERK ont rapporté (77) un comportement identique de l'hydrure de triphénylétain ; J. VALADE, M. PEREYRE et R. CALAS (78) ont étudié le comportement de ce réactif vis-à-vis de cétones cyclaniques, et envisagé la réduction sous son aspect stéréochimique.

Par la suite, cette réaction a été généralisée à une série d'hydrures de trialkyl- et de triarylétain et à des carbonyles variés (36, 84, 96, 97).

Ainsi, en aucun cas, et contrairement à ce que l'on observe dans les séries du silicium et du germanium, on n'isole un dérivé d'addition. Nous avons montré pour les hydrures de trialkylétains qu'il ne s'agissait en fait que d'une exception apparente (54). Nous allons développer nos résultats à propos d'une série de cétones et préciser ci-dessous les conditions d'obtention d'alcoxyétains par cette voie.

Signalons que simultanément, W.P. NEUMANN et ses collaborateurs (79, 95), ont rapporté des résultats du même ordre dans ce domaine en utilisant des catalyseurs de type différent (A.I.B.N., $ZnCl_2$).

En ce qui concerne les triarylstannanes, aucun dérivé d'addition n'a pu être mis en évidence. Notons que les auteurs précédents ont signalé avoir obtenu la fixation de l'hydrure de triphénylétain sur l'aldéhyde salicylique (80). Cependant, le produit d'addition obtenu paraissant extrêmement difficile à purifier et cette expérience n'ayant pu être répétée à propos d'autres dérivés carbonylés, la remarque ci-dessus semble encore conserver toute sa valeur.

I- MISE EN EVIDENCE ET ETUDE DES REACTIONS D'ADDITION DES HYDRURES DE TRIALKYLETAIN SUR LE CARBONYLE.

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu que les radiations ultraviolettes catalysent efficacement les réactions d'addition des hydrures de trialkylétain sur les liaisons éthyléniques. Dans le cas des dérivés carbonylés et de ces mêmes hydrures, nous avons obtenu un résultat identique. En effet, en présence de ce catalyseur, on isole avec de bons rendements, à côté des produits de réduction, un dérivé alcoxylé d'addition :

$$\rangle C{=}O + R_3SnH \xrightarrow{U.V.} \rangle CHOSnR_3$$

La caractérisation et le recoupement de structure de ces produits d'addition, ont été effectués à la fois par des méthodes physicochimiques et purement chimiques.

En effet, l'étude des alcoxyétains par spectro-

graphie infrarouge développée au laboratoire (98, 99, 100) a apporté une connaissance précise des fréquences caractéristiques de ces composés. Ainsi, la confirmation de la structure de nos produits a été très facile grâce à l'utilisation de ces données.

Les propriétés particulières des alcoxyétains peuvent être utilisées par ailleurs pour des recoupements de structure par voie chimique. Dans ce but, trois réactions principales ont été appliquées : l'action des acides organiques, à des fins analytiques, la transestérification et la transalcoxylation, en vue des vérifications de structure.

Comme il a été montré au laboratoire (81), les acides organiques scindent très facilement le chaînon Sn-O-C des alcoxyétains pour conduire à l'alcool et à l'ester stannique correspondant à l'acide de départ :

$$RCOOH + \equiv Sn\text{-}O\text{-}R' \longrightarrow R'OH + RCOOSn \equiv$$

Dès lors, cette réaction peut être utilisée à la fois comme test qualitatif de la présence d'alcoxyétains, et comme nous le verrons plus bas, pour la détermination quantitative de ces dérivés dans un mélange.

La transestérification, également mise au point au laboratoire (81), et la transalcoxylation (82), permettent la synthèse par une autre voie des divers alcoxyétains que nous avons obtenus par addition directe sur le carbonyle.

$$\equiv Sn\text{-}O\text{-}R' + RCOOR'' \rightleftharpoons \equiv Sn\text{-}O\text{-}R'' + RCOOR'$$

$$\equiv Sn\text{-}O\text{-}R' + R''OH \rightleftharpoons \equiv Sn\text{-}O\text{-}R'' + R'OH$$

Le déplacement de ces équilibres est assuré par l'élimination continue, par simple distillation, de l'ester ou de l'alcool formé. On obtient ainsi facilement des composés d'un grand degré de pureté.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les réactions d'addition ont été effectuées, dans tous les cas, dans un ballon en pyrex surmonté d'un réfrigérant à reflux, l'ensemble est protégé de l'humidité par une colonne à chlorure de calcium et isolé par compte-bulle à mercure. Un balayage d'azote sec avant manipulation permet d'éliminer toute trace d'oxygène. L'irradiation est effectuée au moyen d'un brûleur de quartz Philips HPK 125, placé à une distance de la lampe telle que la réaction s'effectue à une température de l'ordre de 70-80°C. La durée de réaction est de 20 heures dans tous les cas.

A- Cyclohexanone

$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g
Cyclohexanone	0,068 mole	6,7 g

La réaction terminée, on distille :

1- E_{30} : 55-80° 3 g

2- $E_{0,7}$: 135° 9,8 g

3- Résidus

La fraction 1 est identifiée par chromatographie gazeuse à un mélange cyclohexanone - cyclohexanol. Le dosage effectué à l'aide de mélanges tests nous permet d'évaluer à 23% le rendement de la réduction. La fraction 3 est constituée d'hexabutyldiétain, de stannoxanne et des produits de décomposition de l'hydrure. La seconde fraction présente les caractéristiques

suivantes :

n_D^{20} : 1,4831 d_4^{20} : 1,110

RM calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$: 100,59 ; trouvé : 100,36

Analyse $C_{18}H_{38}OSn$: Calc.% : C 55,5 H 9,7 Sn 30,9

Tr. : 55,6 9,8 30,5

La structure de ce composé a été étudiée par les méthodes physiques classiques et recoupée par voie chimique.

1- Action de l'acide acétique

$(C_4H_9)_3SnOC_6H_{11}$ 2,9 g

CH_3COOH 1 g

On observe, dès le mélange des deux réactifs, la formation d'un abondant précipité, qui repris dans l'alcool, conduit à 2,1 g de cristaux F = 85° d'acétate de tributylétain.

2- Préparation du cyclohexoxytributylétain par d'autres voies

Nous l'avons synthétisé par transestérification (81) du méthoxytributylétain au moyen de l'acétate de cyclohexyle :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + C_6H_{11}OOCCH_3 \longrightarrow (C_4H_9)_3SnOC_6H_{11} + CH_3COOCH_3$$

La réaction est effectuée directement dans un

appareil à distiller : on élimine ainsi facilement l'acétate de méthyle au fur et à mesure de sa formation.

$CH_3COOC_6H_{11}$	0,033 mole	4,7 g
$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g

On obtient 9,1 g de cyclohexoxytributylétain dont les caractéristiques sont les suivantes :

n_D^{20} : 1,4842 d_4^{20} : 1,1120

RM calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$: 100,59 ; trouvé : 100,11

Analyse $C_{18}H_{38}OSn$: Calc.% : Sn 30,51

Tr. : 30,11

Nous avons également préparé ce composé par action du cyclohexanolate de sodium sur le chlorure de tributylétain.

Conclusion

Il apparaît donc que l'on a bien obtenu le cyclohexoxytributylétain (constantes et spectres infrarouges identiques)

La réaction essentielle de l'hydrure de tributylétain sur la cyclohexanone (rendement : 73 %) est une addition, suivant :

$$(C_4H_9)_3SnH + \bigcirc\!\!=O \xrightarrow{U.V.} C_6H_{11}O\text{-}Sn(C_4H_9)_3 + C_6H_{11}OH + (C_4H_9)_6Sn_2$$

B- Acétophénone

$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g
Acétophénone	0,066 mole	8 g

L'irradiation est effectuée comme précédemment puis on procède à la distillation :

1- E_{30} : 100-110° 6,5 g

2- E_1 : 90-140° 1,2 g

3- $E_{0,5}$: 140° 3,3 g

4- Résidus 7 g

La fraction 1 est un mélange d'acétophénone et de méthylphénylcarbinol. La chromatographie en phase gazeuse permet d'évaluer que la réaction de réduction intervient pour 23 %.

La deuxième fraction est constituée d'hydrure n'ayant pas réagi. La quatrième fraction contient de l'hexabutyldiétain, de l'oxyde de tributylétain et du produit d'addition, la distillation ne permettant pas d'isoler quantitativement tout l'alcoxyétain formé à cause de la proximité des points d'ébullition respectifs de ces différents produits. La fraction 3 présente les caractéristiques suivantes :

n_D^{20} : 1,5037 d_4^{20} : 1,1225

RM calculé pour $C_{20}H_{37}OSn$: 108,59 ; trouvé : 108,36

Analyse $C_{20}H_{37}OSn$: Calc.% : C 58,39 H 8,76 Sn 28,9

Tr. : 58,18 8,86 29,5 .

Nous avons recoupé la structure de ce composé par synthèse (transalcoxylation) :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + CH_3CHOHC_6H_5 \longrightarrow (C_4H_9)_3SnOCH\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix} + CH_3OH$$

Comme précédemment, la réaction est effectuée directement dans un appareil à distiller. On élimine ainsi le méthanol au fur et à mesure de sa formation.

Méthylphénylcarbinol	0,05 mole	6,1 g
Méthoxytributylétain	0,047 mole	15 g

On obtient 7 g de phényl-1 éthoxytributylétain :

$E_{0,6}$: 140° n_D^{20} : 1,5046 d_4^{20} : 1,1271

RM calculé pour $C_{20}H_{37}OSn$: 108,59 ; trouvé : 108,10

Analyse $C_{20}H_{37}OSn$: Calc.% : C 58,39 H 8,76 Sn 28,9

Tr. : 58,01 8,78 28,5

Ces caractéristiques sont identiques à celles du produit d'addition obtenu à partir de l'hydrure de tributylétain.

C- Diéthylcétone

$(C_4H_9)_3SnH$	0,068 mole	20 g
Diéthylcétone	0,116 mole	10 g

Après réaction, on sépare par distillation :

1- E_{760} : 100-110° 7,5 g

2- E_1 : 90-118° 7,4 g

3- E_1 : 118-120° 5,8 g

4- Résidus 5 g

La fraction 1 étudiée par chromatographie se révèle composée d'un mélange de diéthylcétone et de pentanol-3, la réduction intervenant pour 27% du rendement global. Lors de la distillation, on note une baisse sensible du vide sous lequel on opère (0,5 à 3 mm Hg), due à une réaction secondaire du stannane non utilisé dans la réaction sur l'alcoxyétain formé, conduisant à du pentanol-3, gazeux dans ces conditions de pression et de température. Nous reviendrons plus longuement par la suite sur cette réaction.

Etude de la fraction 3 :

n_D^{20} : 1,4699 d_4^{20} : 1,0716

RM calculé pour $C_{17}H_{38}OSn$: 98,09 ; trouvé : 98,33

Analyse $C_{17}H_{38}OSn$: Calc.% : C 54,11 H 10,08 Sn 31,5

Tr. : 54,12 9,91 31,5

Le recoupement de structure est effectué comme précédemment par transestérification à partir de l'acétate de 3-pentyle :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + (C_2H_5)_2CHOAc \longrightarrow (C_4H_9)_3SnOCH(C_2H_5)_2 + CH_3OAc$$

$(C_2H_5)_2CHOOCCH_3$ 0,061 mole 8 g

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,046 mole	15 g

On obtient ainsi 10 g (60 %) de pentoxy-3 tributylétain.

E_1 : 119° n_D^{20} : 1,4685 d_4^{20} : 1,0695

RM calculé pour $C_{17}H_{38}OSn$: 98,09 ; trouvé : 98,08

Analyse $C_{17}H_{38}OSn$: Calc.% : C 54,11 H 10,08 Sn 31,5

Tr. : 54,41 10,15 31,7

Les deux composés sont identifiés par leurs constantes physiques et leurs spectres infrarouges au pentoxy-3 tributylétain. Le rendement en produit d'addition n'est ici que de 22,4 %, du fait de l'intervention de la réaction secondaire d'hydrogénolyse.

D- Méthylcyclohexanones

Les trois isomères ortho, méta et para ont été étudiés. Cependant, pour chacun des trois composés, le processus expérimental ayant été identique, nous nous bornerons à donner les indications dans le cas général.

Méthylcyclohexanone	0,068 mole	7,4 g
$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g

Après 20 heures d'irradiation, la distillation permet de séparer :

1- E_{20} : 60-80°

Cétone en excès et méthylcyclohexanol de réduction.

		Ortho	Méta	Para
$E_{0,5}$		157°	155°	160°
Rendement %		35	55	64
n_D^{20}		1,4821	1,4815	1,4818
d_4^{20}		1,0947	1,0910	1,0928
RM	Calc.	105,31		
	Tr.	105,00	105,21	105,10
C %	Calc.	56,57		
	Tr.	56,31	56,32	56,15
H %	Calc.	9,92		
	Tr.	10,08	10,07	9,92
Sn%	Calc.	29,45		
	Tr.	28,51	29,13	29,28

TABLEAU I

Constantes physiques et analyses des o, m, p, méthylcyclohexotributylétains

Les seules réactions connues au début de nos travaux (réduction directe du carbonyle), étaient provoquées par le simple chauffage des réactifs. J. VALADE, M. PEREYRE et R. CALAS (78) ont montré que le rendement de la réaction de réduction par l'hydrure de triphénylétain de la cyclohexanone en cyclohexanol est fonction de la température et ils ont pu définir ainsi une température optimale. Nous avons vérifié à propos de la cyclohexanone (qui conduit à des résultats expérimentaux faciles à interpréter) que pour l'hydrure de tributylétain il en va de même. Nos résultats sont conformes à ceux des auteurs précédents, mais le fait nouveau, par contre, est l'isolement de faibles quantités de produit d'addition en proportions variant avec la température.

Il faut noter que O.F.BEUMEL (83) observait dans l'action de l'hydrure de tributylétain sur le benzaldéhyde, la formation d'un composé possédant un point d'ébullition de 137-145°/0,5 mm qu'il identifiait alors à du tétrabutylétain. Cette température est trop élevée pour être caractéristique de ce dérivé et à la lueur de nos expériences, il s'avère qu'en fait le produit obtenu par BEUMEL devait être du benzyloxytributylétain provenant de l'addition du stannane sur le carbonyle sous l'effet de la température.

Nous pouvons donc penser que les deux réactions, addition et réduction, interviennent toujours sous l'influence de l'effet thermique, mais que leur développement est lié à la fois à la nature du stannane et à sa température d'utilisation.

- Etude de la réaction cyclohexanone-hydrure du tributylétain

a- Réaction à 50°

$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g
Cyclohexanone	0,068 mole	6,7 g

Le mélange réactionnel est laissé 16 heures à 50° avant d'être soumis à la distillation.

1- E_{20}	: 65°	6 g
2- $E_{1,5}$	: 95°	6,6 g
3- $E_{1,5}$	: 135°-140°	0,7 g
4- Résidus		2,3 g

La fraction 1 est constituée par le mélange cyclohexanone-cyclohexanol. Le dosage effectué par chromatographie en phase gazeuse permet d'évaluer à 12 % le rendement de la réduction.

La deuxième fraction contient l'hydrure n'ayant pas réagi, alors que la quatrième est surtout formée d'hexabutyldiétain.

La quantité de produit obtenu dans la troisième fraction étant trop faible, nous n'avons pas pu en mesurer les constantes physiques. Cependant, le point d'ébullition correspondant au cyclohexoxytributylétain, le test à l'acide acétique étant positif, nous pouvons penser avoir affaire au produit d'addition (4 %).

b- <u>Réaction à 150°</u>

$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g
Cyclohexanone	0,068 mole	6,8 g

Les seules réactions connues au début de nos travaux (réduction directe du carbonyle), étaient provoquées par le simple chauffage des réactifs. J. VALADE, M. PEREYRE et R. CALAS (78) ont montré que le rendement de la réaction de réduction par l'hydrure de triphénylétain de la cyclohexanone en cyclohexanol est fonction de la température et ils ont pu définir ainsi une température optimale. Nous avons vérifié à propos de la cyclohexanone (qui conduit à des résultats expérimentaux faciles à interpréter) que pour l'hydrure de tributylétain il en va de même. Nos résultats sont conformes à ceux des auteurs précédents, mais le fait nouveau, par contre, est l'isolement de faibles quantités de produit d'addition en proportions variant avec la température.

Il faut noter que O.F.BEUMEL (83) observait dans l'action de l'hydrure de tributylétain sur le benzaldéhyde, la formation d'un composé possédant un point d'ébullition de 137-145°/0,5 mm qu'il identifiait alors à du tétrabutylétain. Cette température est trop élevée pour être caractéristique de ce dérivé et à la lueur de nos expériences, il s'avère qu'en fait le produit obtenu par BEUMEL devait être du benzyloxytributylétain provenant de l'addition du stannane sur le carbonyle sous l'effet de la température.

Nous pouvons donc penser que les deux réactions, addition et réduction, interviennent toujours sous l'influence de l'effet thermique, mais que leur développement est lié à la fois à la nature du stannane et à sa température d'utilisation.

- Etude de la réaction cyclohexanone-hydrure du tributylétain

a- Réaction à 50°

$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g
Cyclohexanone	0,068 mole	6,7 g

Le mélange réactionnel est laissé 16 heures à 50° avant d'être soumis à la distillation.

1- E_{20}	: 65°	6 g
2- $E_{1,5}$	: 95°	6,6 g
3- $E_{1,5}$	: 135°-140°	0,7 g
4- Résidus		2,3 g

La fraction 1 est constituée par le mélange cyclohexanone-cyclohexanol. Le dosage effectué par chromatographie en phase gazeuse permet d'évaluer à 12 % le rendement de la réduction.

La deuxième fraction contient l'hydrure n'ayant pas réagi, alors que la quatrième est surtout formée d'hexabutyldiétain.

La quantité de produit obtenu dans la troisième fraction étant trop faible, nous n'avons pas pu en mesurer les constantes physiques. Cependant, le point d'ébullition correspondant au cyclohexoxytributylétain, le test à l'acide acétique étant positif, nous pouvons penser avoir affaire au produit d'addition (4 %).

b- <u>Réaction à 150°</u>

$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g
Cyclohexanone	0,068 mole	6,8 g

La durée de chauffage est de cinq heures.

1- E_{20} : 70° 6,2 g

2- $E_{1,5}$: 95° 5,8 g

3- $E_{1,5}$: 145° 1,6 g

4- Résidus 7,5 g

La réduction intervient pour 44 % dans cette réaction, comme le révèle le dosage chromatographique du cyclohexanol dans la fraction 1.

La fraction 3 est constituée du cyclohexoxytributylétain (12 %).

n_D^{20} : 1,4886 d_4^{20} : 1,1145

RM calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$: 100,59 ; trouvé : 100,04

c- Réaction à 200°

$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g
Cyclohexanone	0,068 mole	6,7 g

Après cinq heures de chauffage, on distille :

1- E_{30} : 70° 5,8 g

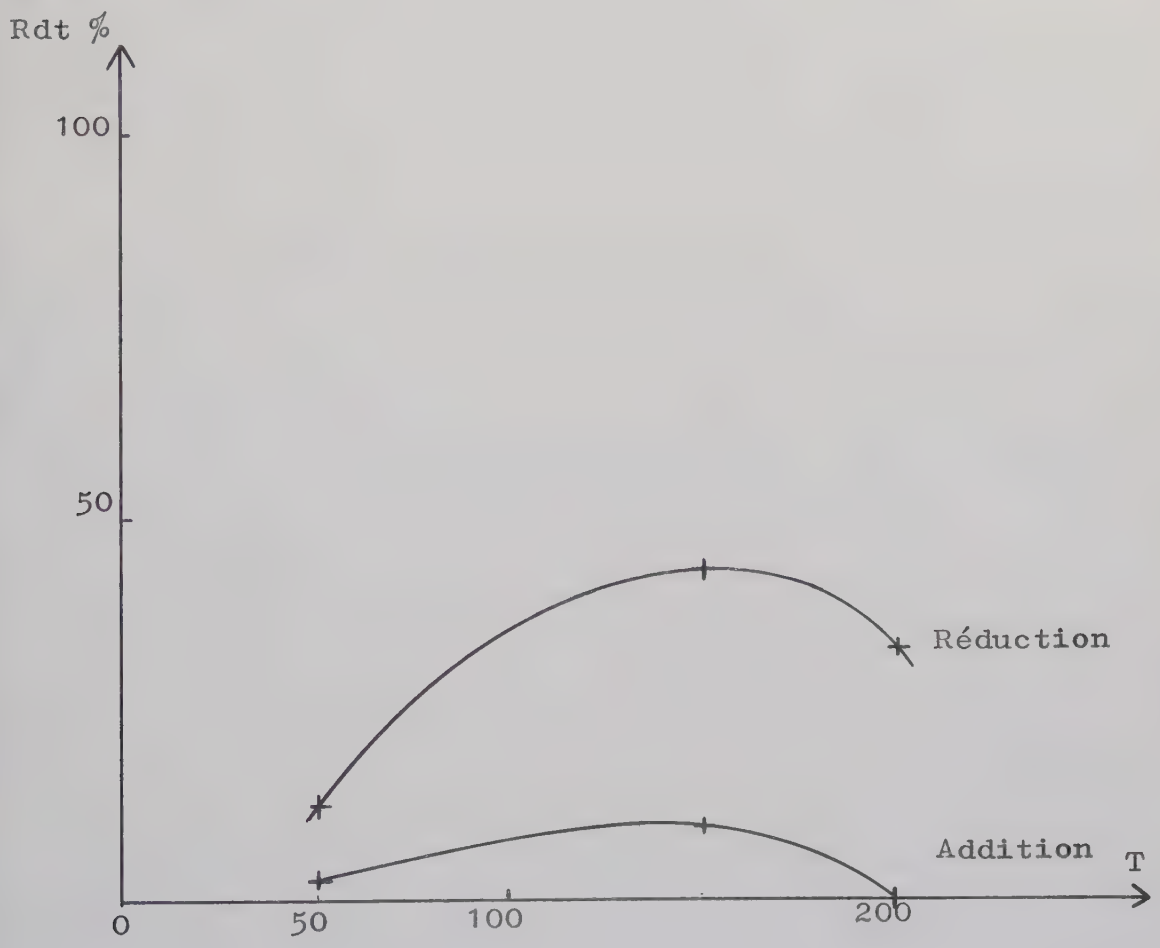
2- E_1 : 87° 2 g

3- Résidus 6,8 g

Par chromatographie, la réduction est évaluée à 33 % du rendement global. Par contre, aucune trace de produit d'addition n'a pu être décelée. Il faut remarquer que même à ces

températures élevées, on récupère de l'hydrure de tributylétain n'ayant pas réagi.

L'ensemble de ces résultats est résumé sur le graphique ci-dessous :



En résumé, par simple chauffage des réactifs, la réduction prédomine. Cependant, elle est accompagnée de la formation d'une certaine quantité de produit d'addition. Ce pourcentage est toujours faible et varie avec la température. Nous avons vérifié ce résultat dans le cas des méthylcyclohexanones : pour chaque isomère, il est possible d'isoler, après réaction, de faibles quantités de dérivés d'addition.

2- Effet thermique avec catalyse ultraviolette

Afin d'effectuer cette étude, nous avons été amenés à construire un appareil permettant d'effectuer des réactions à des températures variant de -20° à 150°, sous irradiation ultraviolette. Le dispositif expérimental est représenté sur la fig 1.

Il est constitué par un récipient en verre Pyrex à double paroi. La paroi externe comporte quatre tubulures permettant la mise en place d'un thermomètre de contrôle, d'un dispositif d'agitation et la mise en atmosphère d'azote sec du dispositif. La partie inférieure du récipient contient le fluide thermostaté (eau-alcool ou huile de silicone). La réaction est effectuée entre les deux parois, la source de rayons ultraviolets est un brûleur de quartz HPK 125 Philips et la distance du brûleur à l'appareil de réaction est maintenue constante.

Dans chacun des cas, on irradie :

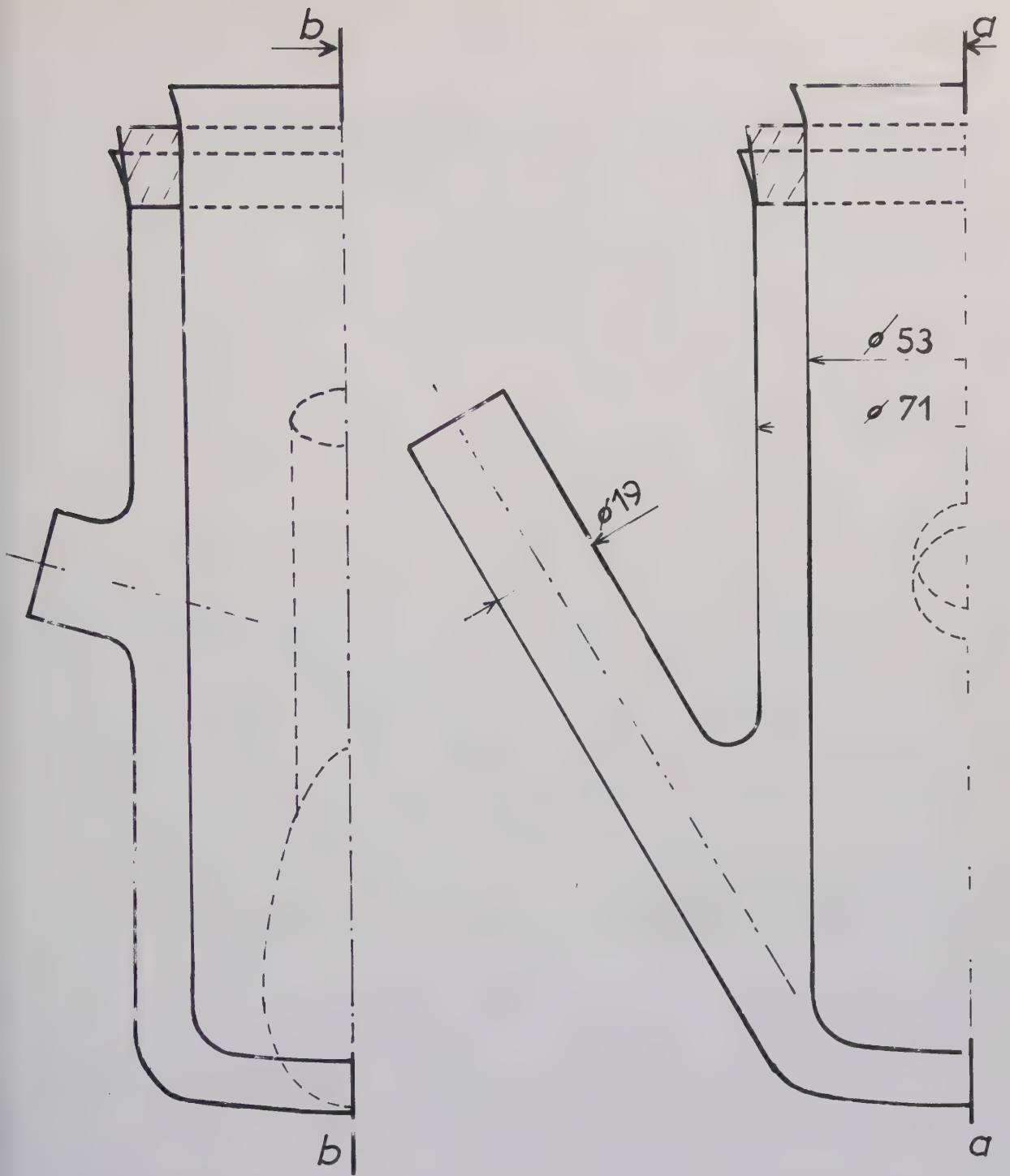
$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g
Cyclohexanone	0,068 mole	6,7 g

On distille après réaction.

L'analyse de la fraction de tête formée de cyclohexanone et de cyclohexanol est effectuée par chromatographie en phase gazeuse : on détermine ainsi le pourcentage de réduction.

Le poids d'alcoxyétain obtenu donne directement le rendement de la réaction d'addition.

Les résultats sont rassemblés sur le graphique ci-dessous sur lequel nous avons fait figurer les rendements d'addition et de réduction en fonction de la température et le rende-



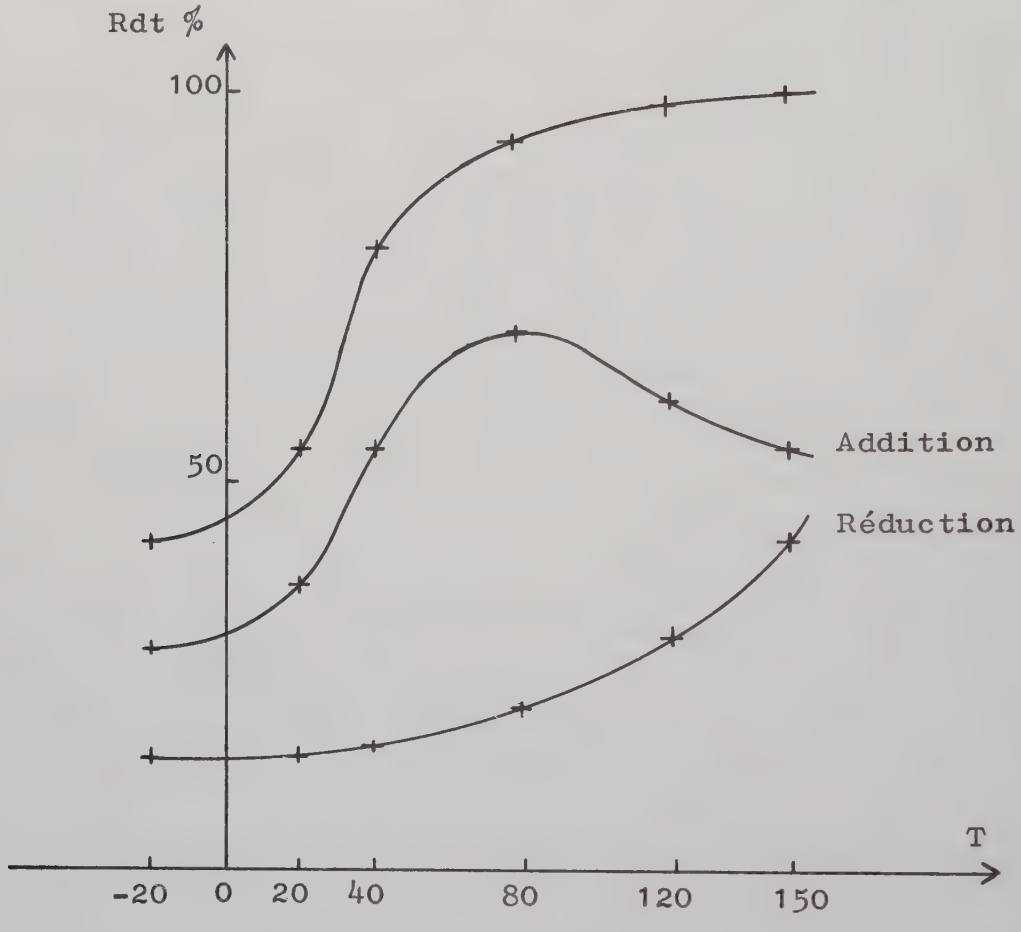
½ Vue de face
coupe *a*

½ Vue de gauche
coupe *b*

Schéma de l'appareil permettant l'irradiation à température variable

fig. 1

ment global d'utilisation du stannane (somme des deux précédents)



L'étude de ce graphique entraîne les remarques suivantes :

- Le rendement en produit d'addition est maximum pour une température de l'ordre de 80° ;
- A partir de cette limite, la quantité d'alcool isolé augmente en même temps que diminue la proportion de dérivé d'addition ;
- Entre 80 et 150°, le rendement d'utilisation du stannane est maximum ;

- A basse température, on note que la réaction de réduction est observée dès -20° en présence de rayons ultraviolets, alors qu'en leur absence, elle n'intervient qu'à plus haute température (à 50° : 12 %).

En résumé, quel que soit le mode de catalyse utilisé et contrairement à ce qui était admis jusqu'alors, la réaction d'un hydrure de trialcoylétain avec une cétone n'est jamais univoque : on observe simultanément une addition sur le carbonyle et une réduction de celui-ci. Les pourcentages relatifs varient avec la température et les maxima sont atteints respectivement à 150° pour la réduction sans irradiation et à 80° pour l'addition en présence de rayons ultraviolets.

Pour les triarylstannanes, aucun produit d'addition n'a pu être mis en évidence : seule la réduction intervient.

CHAPITRE III

MECANISME DE L'ACTION DES HYDRURES D'ETAIN SUR LE CARBONYLE

I- GENERALITES

Il semble, dès l'abord, que le mécanisme d'action des stannanes soit extrêmement complexe. En effet, les très nombreux résultats publiés dans ce domaine ces dernières années par NEUMANN (84), LEUSINK (85), HAMMOND (86), récemment par KUIVILA et SAWYER (87,88) ainsi que les nôtres (90), ont apporté des hypothèses et des preuves quelquefois contradictoires sur le mode d'action des hydrures d'étain sur le carbonyle.

Nous allons envisager successivement les deux mécanismes ionique et radicalaire, à travers les travaux les plus récents qu'ils ont suscités.

1- Réaction ionique

La réaction d'addition sur les isocyanates et isothiocyanates a fait l'objet de nombreuses études à Utrecht par VAN DER KERK et ses collaborateurs (85). Utilisant des catalyseurs ioniques (Cl_2Zn), radicalaires (A.I.B.N.) et les inhibiteurs correspondants (galvinoxyle), ils ont effectué des études cinétiques en faisant intervenir tour à tour ces différentes substances. En même temps des effets de solvant, choisis d'après leur constante diélectrique, ont été envisagés. Il ressort de ces travaux que :

- l'addition est favorisée par les solvants polaires
- sa vitesse n'est perturbée ni par l'addition de catalyseurs radicalaires (A.I.B.N.) ni par des inhibiteurs (galvinoxyle).

Il semble donc que, dans ces cas tout au moins, la réaction soit ionique. Par ailleurs, nous verrons plus bas qu'il faut envisager une réaction secondaire du stannane sur l'alcoxyétain, conduisant à l'alcool de réduction, suivant :

$$\equiv Sn\text{-}O\text{-}C\equiv \; + \; \equiv Sn\text{-}H \longrightarrow \; \diagdown\!\diagup CHOH \; + \; \equiv Sn\text{-}Sn\equiv$$

D'après les mêmes auteurs, elle paraît être également du type ionique. Le mode de polarisation de la liaison Sn-H ainsi que celui du carbonyle sont en faveur d'une telle hypothèse, et il est possible d'écrire une réaction d'addition ionique :

$$\diagdown\!\diagup C^{\delta+} - O^{\delta-} \; + \; R_3Sn^{\delta+} - H^{\delta-} \longrightarrow \; - \underset{H}{\overset{|}{C}} - OSnR_3$$

Cependant, l'interprétation de l'existence simultanée de la réaction de réduction est beaucoup moins évidente. Il

est en effet, difficile de concevoir la formation d'une liaison Sn-Sn covalente par un processus hétéropolaire. D'autre part, l'hydrogène du stannane, polarisé négativement, doit avoir plus tendance à réagir comme un nucléophile plutôt qu'un électrophile.

Ce mode d'action paraît, par conséquent improbable.

2- Réaction radicalaire

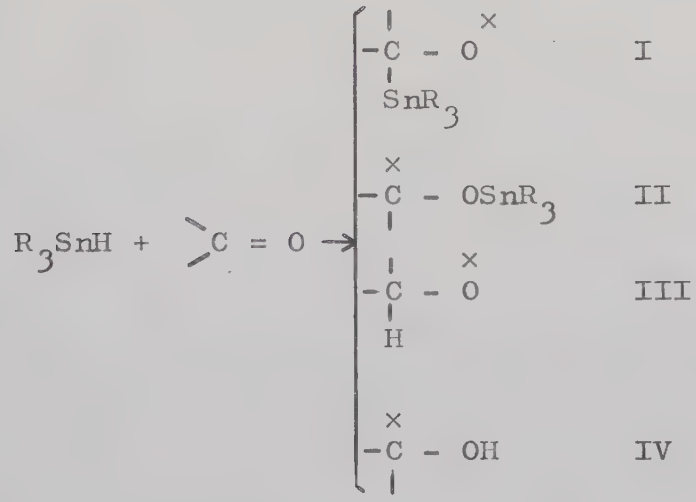
Certains catalyseurs employés dans les additions (A. I. B. N., U. V., oxygène) sont en faveur d'une hypothèse de réaction radicalaire. Cependant, comme certains catalyseurs ioniques provoquent aussi la réaction d'addition, aucune conclusion ne peut être fondée sur ce seul argument.

Cependant, à propos de l'aldéhyde salicylique et du triéthylstannane (84), NEUMANN a montré sans ambiguïté le caractère radicalaire de la réaction : l'A. I. B. N. accélère considérablement l'addition alors que le galvinoxyle l'inhibe entièrement. La réaction de réduction n'est envisagée que comme réaction secondaire d'hydrogénolyse de l'alcoxyétain.

Nous avons nous-même abordé également l'étude du mécanisme de réaction et nous verrons ci-dessous que nos conclusions vont dans le sens d'une action radicalaire des stannanes sur le carbonyle.

II- ETUDE DU MECANISME

L'étape déterminante de la réaction est la phase initiale d'attaque du carbonyle excité par le stannane. Le groupe R_3Sn et l'hydrogène peuvent se fixer soit sur le carbone, soit sur l'oxygène, conduisant aux intermédiaires réactionnels suivants :

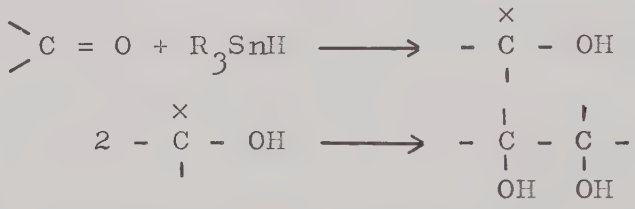


Nous pouvons éliminer la structure I qui conduirait à la formation dans une phase ultérieure, par stabilisation au moyen de l'hydrogène, d'un alcool tertiaire ; on aurait donc une addition sur le carbonyle du type chloroforme (cf. page 44), inverse de celle que nous avons observée :

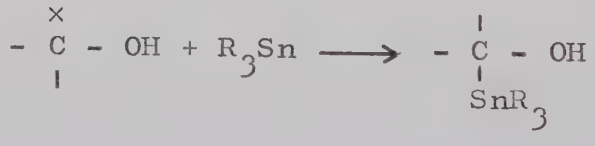
Aucun fait expérimental ne vient confirmer cette hypothèse.

On pourrait de la même façon écarter la quatrième.

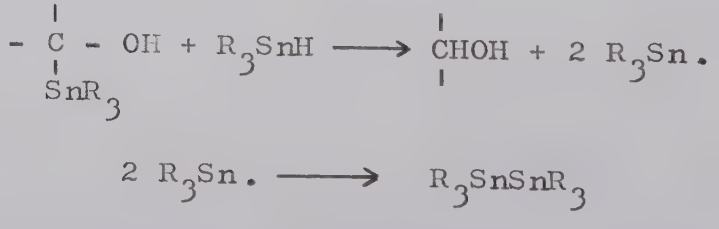
Cependant, HAMMOND et LEERMAKERS (86) observent dans la réaction de l'hydrure de tributylétain sur le naphtaldéhyde-1, la formation du pinacol correspondant. Il est difficile d'expliquer la formation de celui-ci autrement que par l'intervention d'une structure du type IV :



Cependant, ce cas est unique et jamais aucun autre auteur n'a signalé la formation de pinacol dans de telles réactions. Dans l'hypothèse d'un mécanisme radicalaire la stabilisation du radical intermédiaire proposé par les auteurs, conduit à la formation non pas d'un alcoxyétain, mais, comme dans la première hypothèse, à celle d'un alcool tertiaire stannique dont ils n'ont isolé aucune trace :



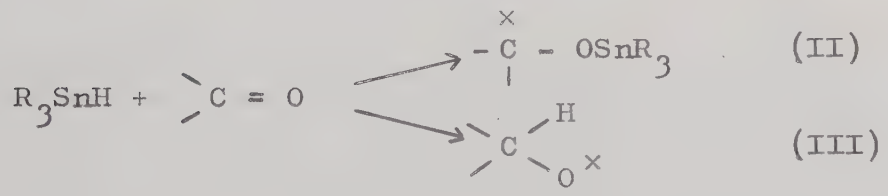
Le schéma réactionnel proposé conduisant à la réduction serait alors :



Il devient dès lors impossible d'écrire une réaction conduisant à un alcoxyétain. Le résultat observé peut être considéré comme une exception faisant intervenir un mécanisme

différent. Ces auteurs eux-mêmes n'ont jamais pu répéter cette observation sur les autres aldéhydes qu'ils ont examinés : tous les autres cas donnent des réactions normales.

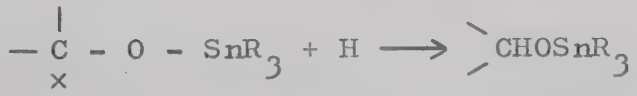
Il reste donc à envisager les hypothèses II et III :



et à déterminer comment, à partir de ces intermédiaires, on peut interpréter la formation des produits isolés : alcoxyétain et alcool de réduction.

Hypothèse II

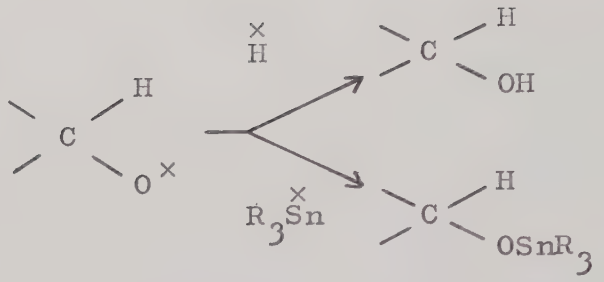
Dans ce cas la stabilisation a lieu par fixation d'hydrogène conduisant à un alcoxyétain



L'hydrogénolyse de cet alcoxyétain est seule responsable de la formation d'alcool

Hypothèse III

La stabilisation est réalisée soit par H, soit par R_3Sn :



On peut cependant admettre également que la réaction d'hydrogénolyse intervient et augmente la proportion de réduction.

La différence entre II et III réside dans le fait que dans le premier cas, seul l'alcoxyétain est formé dans la phase initiale, alors que dans le second, la stabilisation du radical intermédiaire conduit parallèlement aux deux composés isolés.

Afin de choisir entre ces deux possibilités, nous étudierons successivement :

- la stéréochimie des réactions de réduction et d'addition
- les cinétiques des réactions secondaires d'hydrogénolyse, après en avoir précisé la nature.

A- ETUDE STEREOCHIMIQUE

1- Réduction

La stéréochimie des réactions de réduction par les hydrures d'étain a été envisagée dès la découverte du phénomène (76). On pouvait en effet espérer une stéréospécificité importante du fait de la taille de l'étain. Les travaux de VALADE,

PEREYRE et CALAS (78) à propos des méthylcyclohexanones et de l'hydrure de triphénylétain ont montré que les proportions en alcools stéréoisomères ne sont pas différentes de celles que l'on observe avec des réducteurs plus classiques (BH_4Na, $LiAlH_4$, hydrogénosilanes).

L'étude chromatographique des fractions de tête dans les différentes réactions du tributylstannane avec les méthylcyclohexanones (fig. 2) nous a permis d'évaluer la stéréospécificité de la réduction avec le tributylstannane. L'attribution des différents pics a été effectuée par comparaison aux échantillons purs obtenus par ailleurs.

Les résultats sont du même ordre que ceux enregistrés précédemment pour le triphénylstannane. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau II.

Positions	$(C_6H_5)_3SnH$	$(C_4H_9)_3SnH$	
	150°	150°	80° UV
Ortho...	61	62	69
Méta....	17	19	20
Para....	81	77	81

Réduction des méthylcyclohexanones : pourcentage en dérivé trans

TABLEAU II

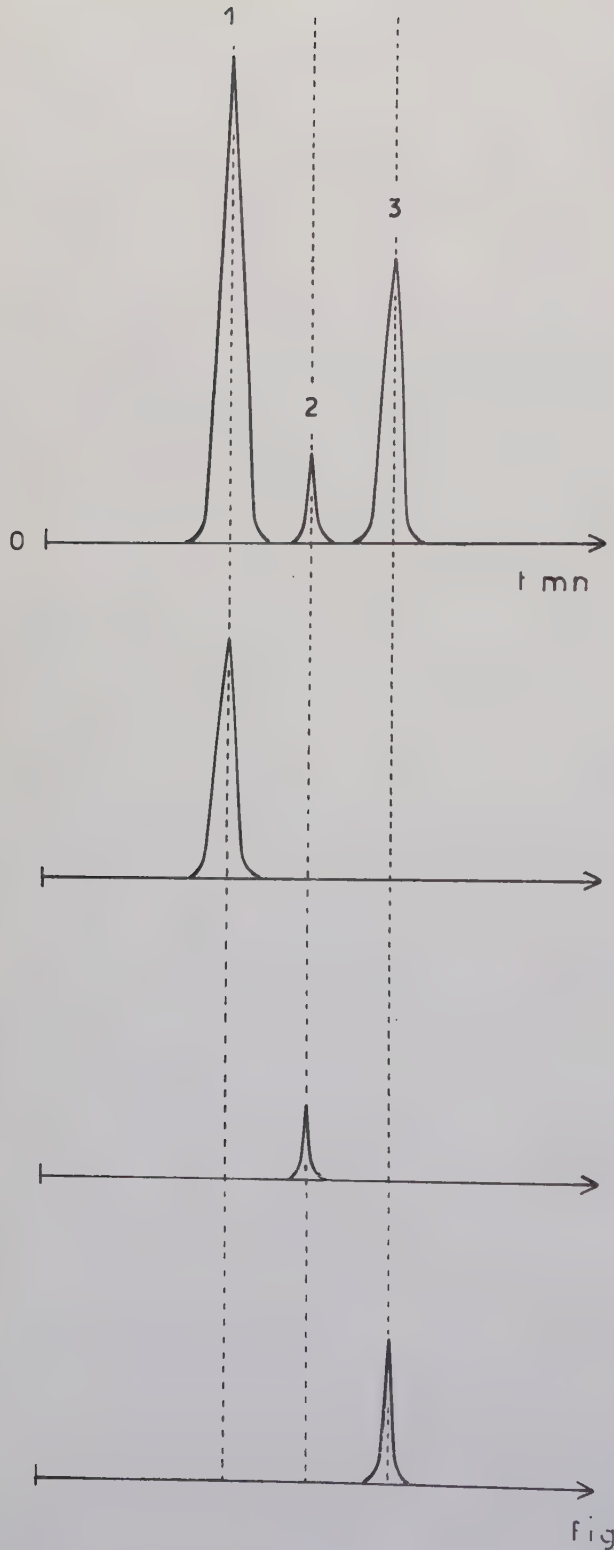


Fig. 2

Chromatogramme de la fraction de tête de distillation :

réaction entre $(C_4H_9)_3SnH$ et la méta-méthylcyclohexanone

1 métaméthylcyclohexanone

2 métaméthylcyclohexanol trans

3 métaméthylcyclohexanol cis

2- Addition

Si l'étude de la stéréoisomérie des alcools a pu être effectuée par chromatographie en phase gazeuse, celle des alcoxyétains dont le point d'ébullition est très élevé, ne pouvait être envisagée par cette technique. Nous avons donc ramené l'étude de leur structure spatiale à celle des alcools dérivés, ceux-ci pouvant être aisément obtenus par scission acétique des alcoxyétains obtenus précédemment (page 54) (81).

$$\text{>CHOSnR}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{>CHOH} + \text{CH}_3\text{COOSnR}_3$$

Nous avons vérifié que cette réaction ne modifiait pas la structure de l'alcoxyétain de départ, l'attaque ayant lieu par l'intermédiaire du proton au niveau de la liaison étain-oxygène.

Afin de mettre en jeu les quantités exactes de réactifs, nous avons utilisé une solution d'acide acétique dans l'éther, voisine de la normalité.

Nous décrivons le mode opératoire utilisé à propos d'un exemple :

Méthylcyclohexoxytributylétain	0,018 mole	7,3 g
Ether anhydre	20 cm^3	
Solution d'acide acétique dans l'éther	18 cm^3 (correspondant à 0,018 mole d'acide)	

L'addition est effectuée à froid, lentement et en agitant. On distille ensuite l'éther au bain-marie, puis le méthylcyclohexanol formé (E_{30} : 70°), ce qui permet de séparer 1,6 g d'alcool (Rendement : 90%), que l'on étudie par chromato-

graphie à la manière habituelle.

On dispose ainsi de l'alcool correspondant, de même stéréochimie que l'alcoxyétain de départ.

Nous avons rassemblé dans le tableau III les différents résultats obtenus par réduction directe et après scission.

Positions	$(C_6H_5)_3SnH$	$(C_4H_9)_3SnH$		Scission des alcoxyétains
	150°	150°	80° UV	
Ortho...	61	62	69	70
Méta....	17	19	20	16
Para....	81	77	81	81

Stéréochimie des alcools et alcoxyétains obtenus à partir des méthylcyclohexanones : % méthylcyclohexanol trans

TABLEAU III

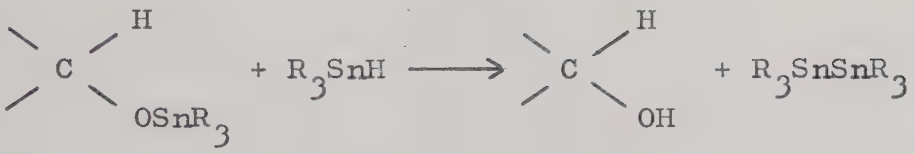
3- Discussion des résultats

On constate que les proportions respectives de stéréoisomères obtenus par réduction et par addition sont pratiquement identiques. On peut donc penser que le processus d'attaque du carbonyle est commun, la réaction évoluant ensuite vers l'un ou l'autre des produits isolés (sans préjuger des résultats d'une attaque éventuelle de l'alcoxyétain par le stannane, qui ne modifie pas la stéréochimie de l'alcool de réduction).

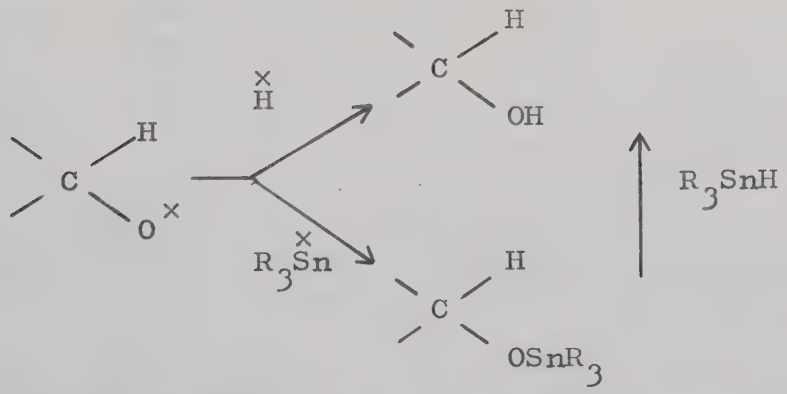
Il s'avère par conséquent que seules les deux hy-

pothèses précédentes :

Hypothèse II :



Hypothèse III :



sont compatibles avec les structures identiques observées pour l'alcool et l'alcoxyétain isolés.

Dans ces deux cas, la stéréochimie est fixée avant l'étape finale (au niveau de l'alcoxyétain dans un cas, du radical intermédiaire dans l'autre).

Cette étude ne permet cependant aucun choix décisif, la seule preuve définitive de l'un ou l'autre mécanisme est liée à l'existence d'une réaction de réduction directe, sans intervention d'alcoxyétain intermédiaire. Ceci revient à évaluer l'importance relative de la réaction d'hydrogénolyse de l'alcoxyétain par rapport à la réduction observée. Nous étudierons donc successivement :

- la mise en évidence de la réaction secondaire d'hydrogéno-

lyse,

- sa cinétique,
- l'évaluation des pourcentages respectifs d'intervention de ces différents réactions pour quelques cas particuliers.

B- NATURE ET CONDITIONS D'OBTENTION DES REACTIONS SECONDAIRES

Nous avons envisagé précédemment, un certain nombre de réactions pouvant conduire aux composés isolés. Il convenait cependant de s'assurer qu'aucune autre voie n'en permettait l'obtention.

On peut imaginer en effet la formation d'alcoxy-étain par élimination d'hydrogène à partir du stannane et de l'alcool :

$$R_3SnH + \diagup\!\!\diagdown CHOH \longrightarrow R_3SnOCH\diagup\!\!\diagdown + H_2$$

De telles réactions sont bien connues en série siliciée (91) en présence de catalyseurs :

$$R_3SiH + R'OH \longrightarrow R_3SiOR' + H_2$$

Bien que cette réaction puisse être mise en évidence dans certains cas particuliers (191), nous avons vérifié qu'elle n'intervient pas dans nos conditions expérimentales (température ou ultraviolets).

Seule par conséquent, la réaction d'hydrogénolyse doit être considérée (89,90).

1- Mise en évidence de la réaction d'hydrogénolyse

Au cours de notre étude de l'action des stannanes sur les carbonyles, nous avons envisagé le comportement des aldéhydes et en particulier celui du formol, par action de l'hydrure de tributylétain sur le formaldéhyde dépolymérisé en présence de radiations ultraviolettes. Il ne nous a jamais été possible d'obtenir le méthoxytributylétain attendu : la distillation du mélange réactionnel étant rendue impossible par une baisse importante du vide, proportionnelle à l'élévation de la température. Aucun des produits formés ne présentant d'instabilité thermique particulière, on doit admettre l'existence d'une réaction intervenant à température élevée au cours même de la distillation, entre l'hydrure de tributylétain et le méthoxytributylétain. La même remarque a été faite lors de la distillation du mélange réactionnel provenant de l'addition de $(C_4H_9)_3SnH$ sur le diéthylcétone.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons mis à réagir deux échantillons purs de ces produits.

$(C_4H_9)_3SnH$	0,057 mole	17 g
$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g

La réaction est effectuée en portant le mélange réactionnel à 150° pendant 10 heures. On isole par distillation :

1- E_{760} : 65° 0,7 g

2- E_2 : 98° 6,8 g

3- E_1 : 180° 16 g

La fraction 1 est identifiée par son spectre infrarouge et par chromatographie à du méthanol.

La fraction 2 est constituée par l'excès de tributylstannane. Quant à la fraction 3, elle présente les carac-

téristiques suivantes :

n_D^{20} : 1,5120 d_4^{20} : 1,1625

RM calculé pour $C_{24}H_{54}Sn_2$: 146,26 ; trouvé : 146,61

Analyse $C_{24}H_{54}Sn_2$: Calc.% : C 49,65 H 9,31 Sn 40,0

Tr. : 50,22 8,99 40,1

Il s'agit donc d'hexabutyldiétain (rendement par rapport au méthoxytributylétain : 88%).

Le schéma réactionnel est le suivant :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + (C_4H_9)_3SnH \longrightarrow (C_4H_9)_3SnSn(C_4H_9)_3 + CH_3OH$$

Les mêmes réactions sont décrites à propos de l'action des hydrures d'étain sur les isocyanates.

2- Etude cinétique de l'hydrogénolyse

L'évolution de la réaction peut être observée en suivant la variation de la concentration de l'un des réactifs entrant en jeu, soit :

- stannane (disparition)
- alcoxyétain (disparition)
- hexabutyldiétain (formation)
- alcool (formation)

L'instabilité du premier de ces composés pouvant entrainer sa disparition pour des raisons étrangères à la réaction envisagée, nous l'avons éliminé.

Les deux derniers composés ci-dessus étant difficiles à doser, nous avons suivi dans le temps la disparition de l'alcoxyétain. Pour cela, nous avons dû mettre au point

une méthode de dosage.

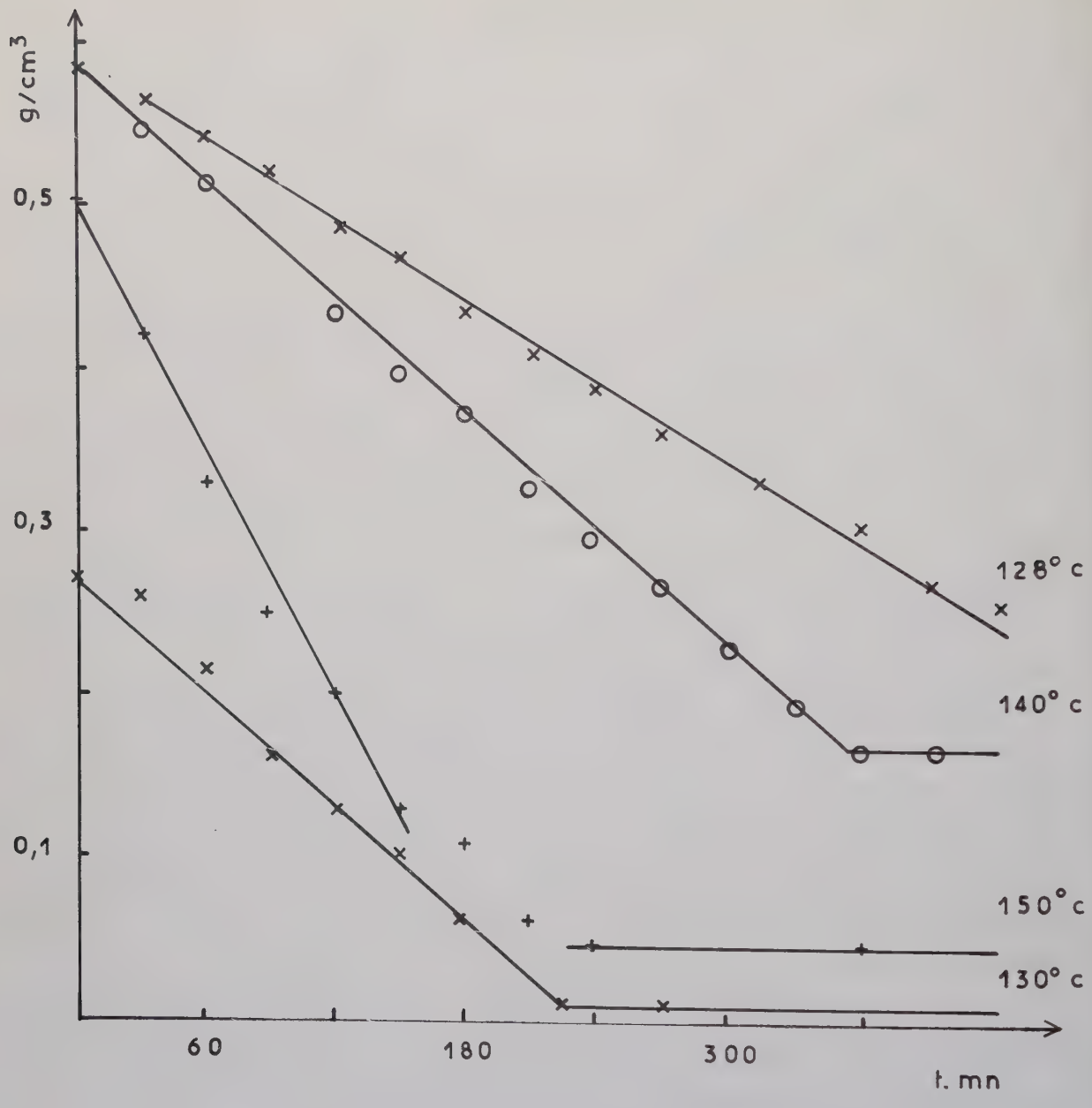
Principe du dosage

Il est basé sur la réaction de scission de l'alcoxyétain par l'acide acétique. On effectue un dosage en retour par la soude, de l'acide acétique non utilisé pour la scission. On emploie des solutions d'acide acétique N dans l'éther et des solutions 0,1 N de soude. Le protocole expérimental est le suivant : à une prise d'essai de 1 cm^3 du mélange réactionnel, on ajoute 2 cm^3 de la solution d'acide acétique, puis on noie aussitôt dans 50 cm^3 d'eau distillée en agitant, de manière à faire passer l'acide acétique en solution aqueuse. On ajoute alors quelques gouttes de phénolphtaléine et verse la solution 0,1 N de soude jusqu'à obtention d'une coloration persistant une trentaine de secondes. Nous avons vérifié que, dans ces conditions, les impuretés contenues dans le mélange réactionnel, telles que le tributylstannane et l'hexabutyldiétain ne réagissaient pas, donc n'influaient pas sur le dosage, et montré, sur des mélanges témoins, que les résultats étaient reproductibles.

Dans ces conditions, et en effectuant une mesure toutes les 30 minutes, nous avons tracé les courbes relatives aux réactions du méthoxy et du cyclohexoxytributylétain avec le tributylstannane, à différentes températures.

Résultats expérimentaux

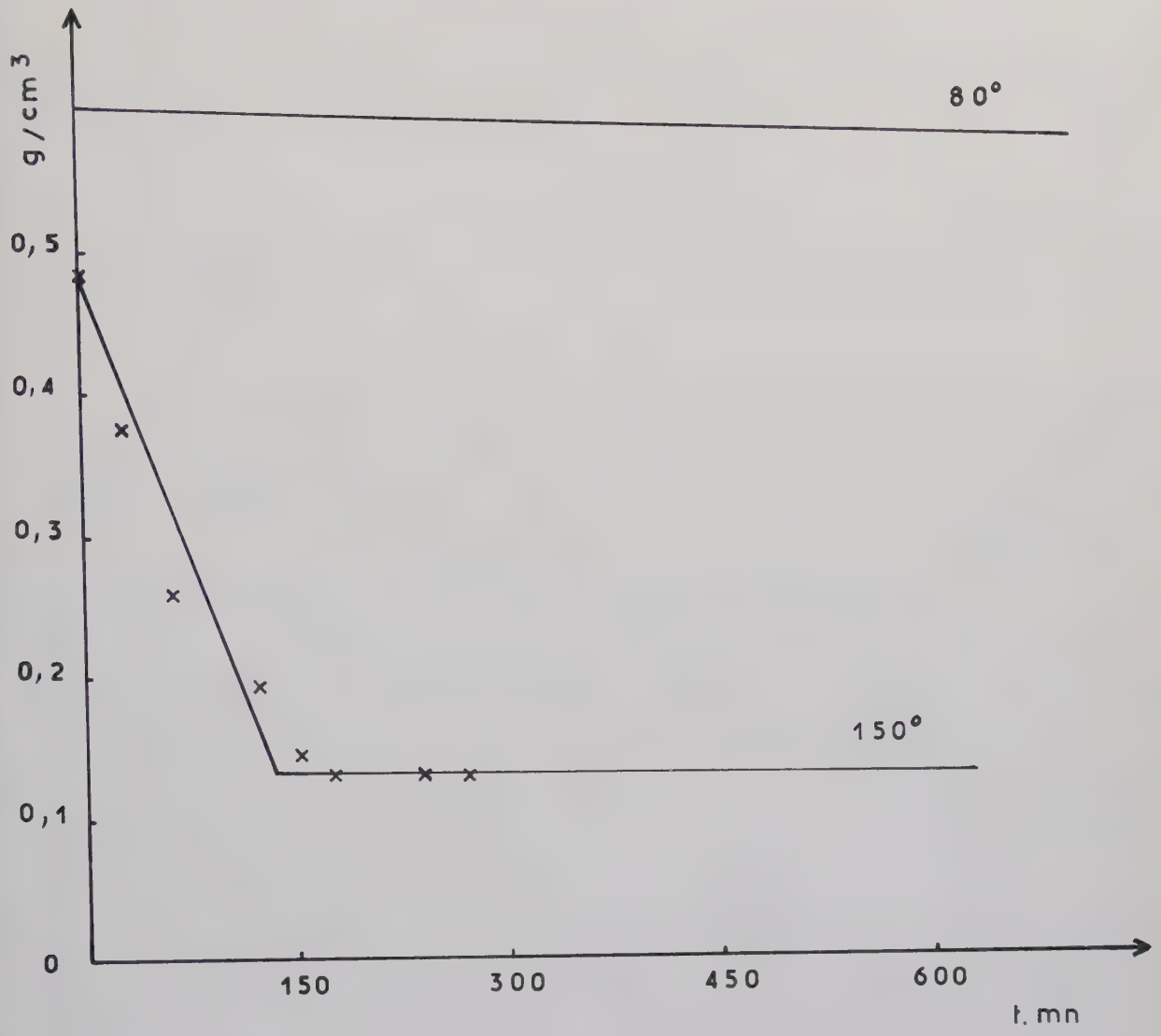
Nous avons opéré aux trois températures suivantes : 127, 140 et 150°. Les résultats sont rapportés dans la figure (3).



$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + (C_4H_9)_3SnH$

Etude cinétique de la réaction

fig. 3



$(C_4H_9)_3Sn\,OC_6H_{11} + (C_4H_9)_3SnH$

Etude cinétique de la réaction

Fig. 4

Nous constatons que la concentration en alcoxyétain décroît d'une manière approximativement linéaire avec le temps et qu'il existe une cassure brusque correspondant à l'instant où tout le stannane a disparu. La vitesse doit donc être indépendante de la concentration. Nous l'avons vérifié (courbe 4) en prenant au départ non pas des quantités stoechiométriques de réactifs, mais trois fois plus de stannane que de méthoxyétain.

Nous avons effectué les mêmes mesures avec le cyclohexoxytributylétain (figure 4). Nous voyons qu'à 80°, la vitesse de la réaction est pratiquement nulle (après 20 heures de chauffage, il reste 95% d'alcoxy) alors qu'à 150°, elle est très élevée.

On constate donc que cette réaction intervient à partir d'un seuil de température que l'on peut évaluer environ à 100°. Ce résultat justifie l'augmentation de la réduction observée à partir de 80-100° ; par contre, cette réaction secondaire ne saurait être rendue responsable à elle seule de la quantité d'alcool obtenue à des températures inférieures à 80°.

Par ailleurs, des résultats récents (93) montrent que la réaction de l'hydrure de triphénylétain avec le méthoxytriphénylétain est immédiate et totale à froid. Ceci explique l'impossibilité d'obtenir un dérivé d'addition du stannane sur le carbonyle, l'alcoxyétain réagissant aussitôt sur le stannane pour conduire à l'alcool de réduction.

Enfin, une autre réaction peut conduire à de l'alcool : l'hydrolyse accidentelle et inévitable en cours de manipulation.

$$2\ R_3SnOR' + H_2O \longrightarrow R_3SnOSnR_3 + 2\ R'OH$$

Il nous fallait déterminer la part de chacune de ces réactions dans le rendement global observé, afin d'en déduire le rendement réel en réduction directe.

3- Evaluation des réactions secondaires dans des cas particuliers.

Nous avons effectué pour chacun des cas envisagés, deux réactions dans les mêmes conditions et évalué pour chacune d'elles la quantité d'alcool obtenu :

- addition stannane-cétone, l'alcool obtenu provenant de réduction directe + hydrolyse + hydrogénolyse.

- réaction alcoxy-stannane, qui nous permettra de déterminer l'intervention de l'hydrogénolyse. Ayant calculé séparément le rendement dû à l'hydrolyse dans le premier cas, (basé sur la quantité de stannoxane récupéré) nous obtiendrons par différence le rendement en réduction directe.

a- Hydrure de tributylétain-cyclohexanone

Nous avons étudié la réaction d'addition de l'hydrure de tributylétain sur la cyclohexanone à 70°, en présence de radiations ultraviolettes pendant 20 heures :

$(C_4H_9)_3SnH$	0,068 mole	20 g
Cyclohexanone	0,137 mole	13,6 g

Par distillation, on isole :

1- E_{30} : 60-70° 7,6 g

2- $E_{0,5}$: 134° 20,3 g

3- Résidus 4,7 g

Le spectre infrarouge du produit brut (avant distillation) montre l'absence complète de bande Sn-H : la réaction a donc été totale.

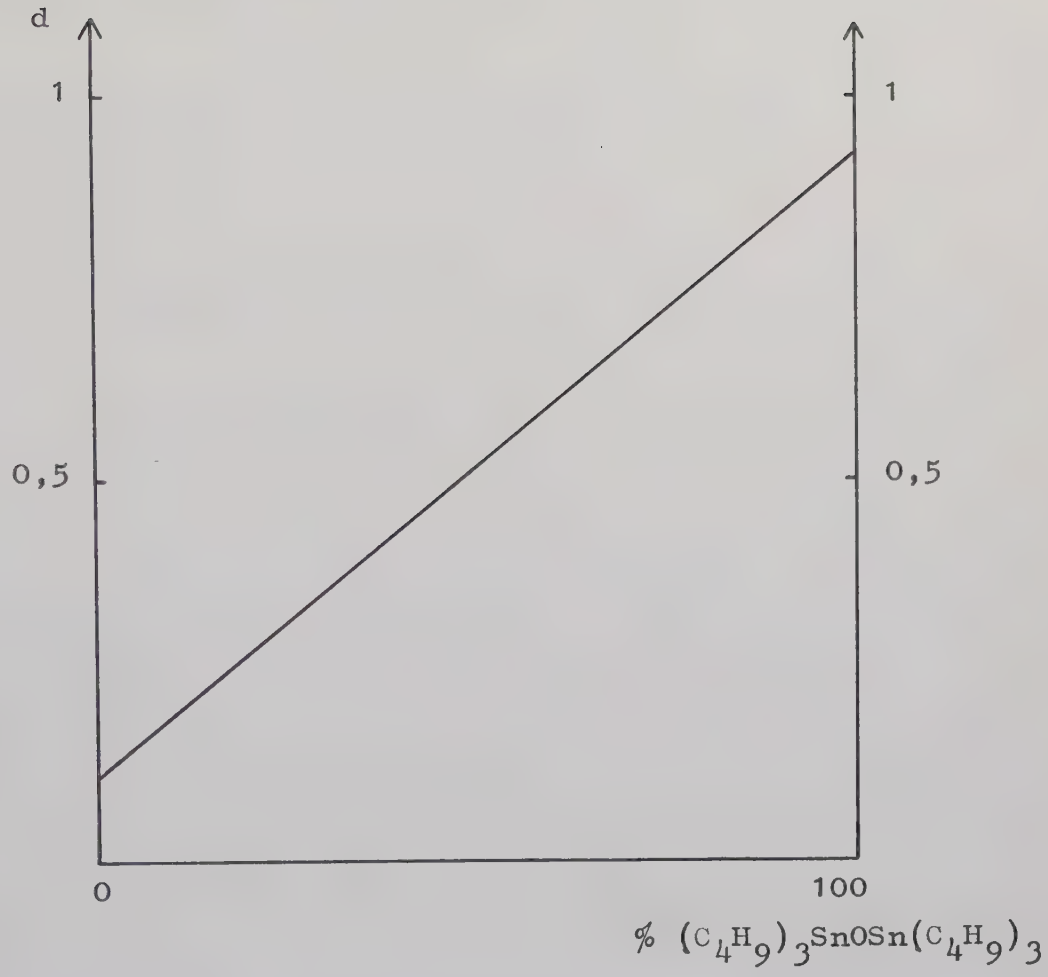
Etude de la fraction 1

Par chromatographie en phase gazeuse (méthode des mélanges tests) on détermine le pourcentage global de réduction : il est ici de 29 %. La fraction 2 est de l'alcoxyétain d'addition (69 %).

Etude des résidus

Nous avons dosé la quantité d'oxyde de tributylétain dans le mélange, par spectrographie infrarouge, grâce à la méthode mise au point par PEREYRE (46), et par là, évalué l'intervention de la réaction d'hydrolyse dans ce cas particulier. On suppose en effet, que les queues de réaction sont essentiellement constituées d'oxyde de tributylétain et d'hexabutyldiétain, ce qui confirme d'ailleurs l'examen complet du spectre infrarouge. La vibration (SnOSn) caractéristique de l'oxyde de tributylétain absorbe à 780 cm^{-1} alors que l'hexabutyldiétain ne présente aucune bande dans cette région. Ceci permet de tracer la courbe de la variation de la concentration de la solution en oxyde de tributylétain en fonction de la densité optique de la bande correspondante (figure 5).

Il suffit d'enregistrer dans les mêmes conditions le spectre d'une solution des résidus pour obtenir directement le pourcentage d'oxyde d'étain qu'ils contiennent.



Dosage de l'oxyde de tributylétain et de l'hexabutyldiétain.
(Solution 0,1 mole.l^{-1} dans le cyclohexane ; épaisseur 0,25 mm.)

Fig. 5

On évalue dans le cas étudié à 16 % l'intervention de la réaction d'hydrolyse.

b- Hydrure de tributylétain-Cyclohexoxytributylétain

Il restait à préciser l'importance de la réaction d'hydrogénolyse. Pour cela, nous avons placé pendant 20 heures à 70°, en présence de rayonnement ultraviolet, le mélange suivant :

$(C_4H_9)_3SnH$	0,033 mole	9,8 g
Cyclohexoxytributylétain	0,033 mole	13 g

On distille après avoir ajouté 5,7 g de cyclohexanone pour entraîner le cyclohexanol formé. Nous sommes placés dans les conditions les plus défavorables : maintien à haute température au cours de la distillation du mélange d'alcoxyétain et d'hydrure (réaction favorable à l'hydrogénolyse) alors que dans la réaction proprement dite (expérience a) tout le stannane avait disparu au moment de la distillation.

1- E_{30} : 60-70°	6 g
2- $E_{0,5}$: 80-150°	20,3 g
3- Résidus	1,8 g

L'étude de la fraction 1 par chromatographie donne la quantité d'alcool formé par hydrolyse et hydrogénolyse, soit 0,66 g.

Le spectre infrarouge des résidus, dans les conditions définies plus haut, nous permet de remonter de la quantité d'oxyde de tributylétain ainsi déterminée, à la quantité d'alcool provenant de l'hydrolyse, soit 0,4 g.

La différence 0,26 g, provient de l'hydrogénolyse. Elle intervient donc ici pour 7 % de la réaction globale.

Il est certain que ce pourcentage est un maximum, jamais atteint lors des réactions de l'hydrure d'étain avec la cyclohexanone

Pourcentage réel de réduction directe

Finalement, l'ensemble des trois réactions de réduction intervient pour 29 % du rendement global, l'hydrolyse pour 16 % et l'hydrogénolyse pour 7 %.

Nous en déduisons que le pourcentage de réduction directe est de l'ordre de 6% : c'est une évaluation minimale, la valeur de 7% prise pour l'hydrogénolyse étant certainement très excessive.

Une seconde détermination dans les mêmes conditions conduit aux résultats ci-dessous :

réduction globale : 20%

hydrolyse : 7,5%

hydrogénolyse : 7%

Ici encore, on retrouve un rendement de l'ordre de 6% pour la réduction directe.

III - MECANISME PROPOSE

Rappelons tout d'abord les étapes initiales que nous avons envisagées :

réactions de l'hydrure de tributylétain avec les cétones éthyléniques conjuguées. Cette hypothèse est la seule qui permette d'interpréter leurs résultats concernant l'isomérie cis-trans observée pour les dérivés O-stanniques qu'ils ont ainsi obtenus.

De même, LEUSINK et NOLTES (85) ont montré que l'addition des hydrures d'étain sur les isocyanates comporte, dans une phase initiale, l'attaque de l'hydrogène de l'hydrure sur le carbone.

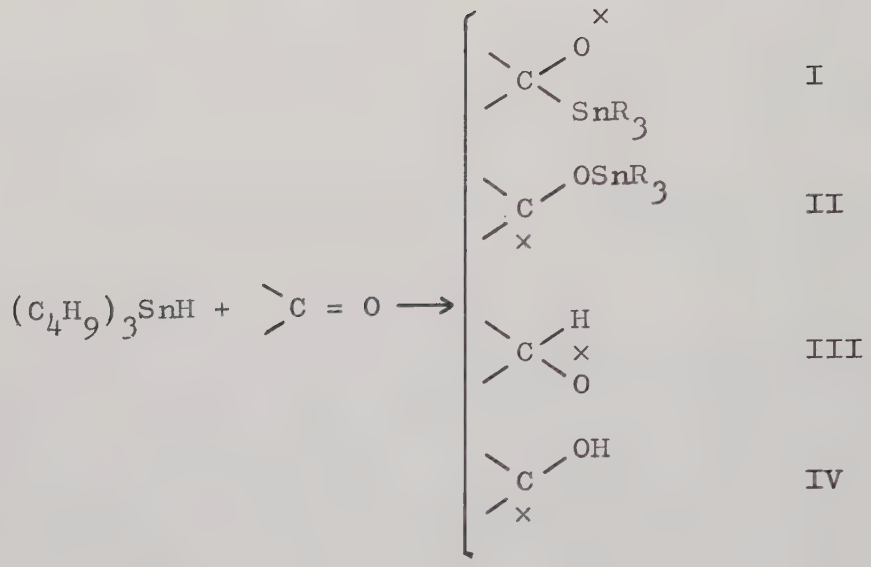
L'existence d'un mécanisme du type ionique dans ce dernier cas est très certainement liée à la nature particulière du carbonyle des isocyanates. En effet, le nombre de structures résonantes est très important, ce qui se traduit par une intense délocalisation électronique.

Nous retrouvons ici les conclusions que nous avons proposées lors de l'étude de l'addition des hydrures d'étain aux liaisons éthyléniques, à savoir que l'existence de formes très polarisées entraîne un mécanisme ionique masquant le caractère radicalaire réel de ce type de réactions.

DEUXIEME PARTIE

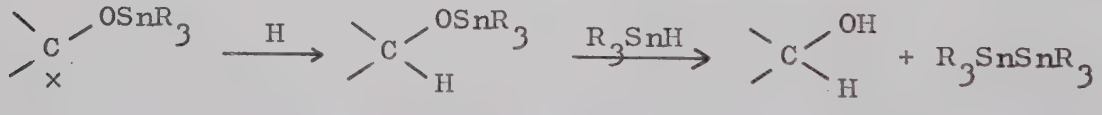
REACTIVITE ET PROPRIETES NOUVELLES

DE LA LIAISON Sn-O



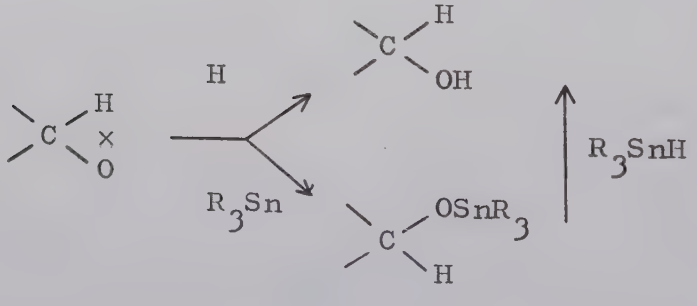
Nous avons vu que nous pouvons éliminer les hypothèses I et IV qui ne sont pas susceptibles de conduire à la formation d'alcoxyétain.

L'évolution des radicaux intermédiaires II et III vers la formation des produits d'addition et de réduction peut être représentée selon :

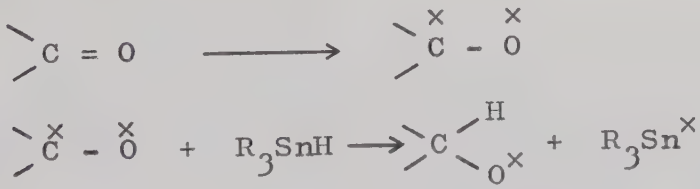


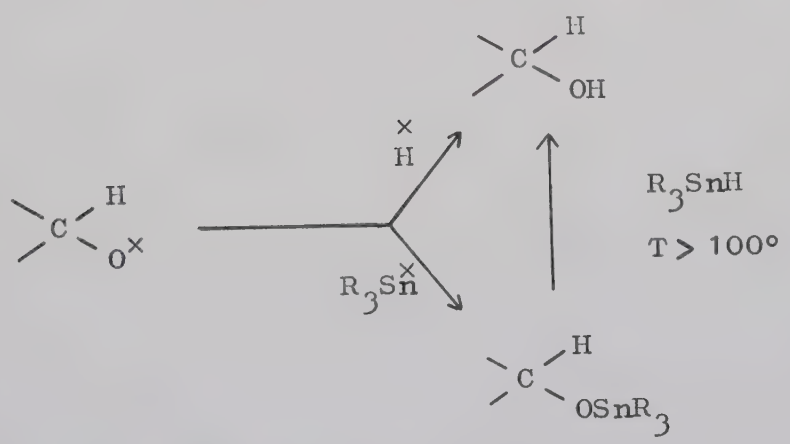
Addition Réduction

ou bien



Dans les deux cas, nous avons démontré que les conformations de l'alcoxyétain et de l'alcool sont identiques. Mais dans le premier, seule la réaction d'hydrogénolyse provoque la réduction alors que dans le second, sa compétition avec une réaction de réduction directe intervient. Nous avons vu que seule cette deuxième hypothèse était à envisager, ce qui nous permet de proposer le schéma réactionnel suivant, en tenant compte de la réaction secondaire du stannane sur l'alcoxyétain formé à des températures supérieures à 100°.





Nous proposons comme phase initiale l'attaque par l'hydrogène de l'hydrure sur le carbone du carbonyle. L'évolution ultérieure, ainsi que la nature des produits de réaction observés étant fonction des conditions expérimentales et des catalyseurs employés, mais aussi du stannane utilisé : les trialkylstannanes permettent d'isoler un dérivé d'addition, les triarylstannanes conduisent uniquement à l'alcool de réduction.

Ce mode d'action a été vérifié dans d'autres cas (94) et en particulier par PEREYRE et VALADE (46), à propos des

Si l'on compare la réactivité des combinaisons oxygénées des éléments de la colonne IV_B, on en constate une très nette augmentation lorsque l'on passe du carbone à l'étain.

En effet, les éthers carbonés par exemple, sont pratiquement inertes et ne donnent lieu que difficilement à des réactions de scission ; par contre, les alcoxysilanes réagissent plus facilement avec les agents nucléophiles, les alcoxyétains étant infiniment plus sensibles à l'action de tels réactifs.

La scission par les chlorures d'acides est particulièrement significative à cet égard. Alors que les éthers ne sont scindés que difficilement et en présence de catalyseurs, les alcoxysilanes (67) réagissent seuls à condition que leur point d'ébullition soit supérieur à 140°, limite inférieure de la température de réaction. Avec les alcoxyétains, la réaction a lieu à froid, elle est exothermique et totale en quelques minutes.

On peut remarquer que cette variation de réactivité est en relation directe avec la polarité du chaînon M-O, donc avec l'électropositivité de l'élément lié à l'oxygène. Ainsi, d'après ce qui précède, nous pouvons prévoir que la plupart des réactifs nucléophiles réagiront très aisément sur le chaînon Sn-O. Nous donnons ci-dessous quelques exemples de ces réactions parmi celles qui nous semblent les plus caractéristiques :

$R_3SnOR' + R''COCl \longrightarrow R_3SnCl + R''COOR'$ (81)

$R_3SnOR' + R''COOH \longrightarrow R_3SnOOCR'' + R'OH$ (81)

$R_3SnOR' + HC \equiv CR'' \longrightarrow R_3Sn-C \equiv CR'' + R'OH$ (118)

$R_3SnOR' + R''MgX \longrightarrow R_3SnR'' + MgXOR'$ (46)

$R_3SnOR' + \frac{1}{2} H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}R_6Sn_2O + R'OH$

$R_3SnOR' + R''OH \longrightarrow R_3SnOR'' + R'OH$ (82)

$R_3SnOR' + RCOOR'' \longrightarrow R_3SnOR'' + RCOOR'$ (81)

Nous avons, pour notre part, étendu ces réactions aux halogénosilanes et aux halogénures d'alkyle. Nous avons examiné également le comportement d'halohydrines vis-à-vis des alcoxyétains et celui de dérivés dihalogénés avec des stannoxanes.

Nous ne reviendrons pas sur les réactions de scission des alcoxyétains par l'hydrure de tributylétain que nous avons envisagées au chapitre précédent.

Nous étudierons successivement les points suivants :

- Scission par les halogénosilanes
- Scission par les halogénures d'alkyle
- Réactions des halohydrines avec les alcoxyétains
- Réactions des dérivés dihalogénés avec les stannoxanes.

CHAPITRE I

SCISSION PAR LES HALOGENOSILANES

Les halogénosilanes présentent, comme on le sait, une mobilité très importante de leur atome d'halogène. Elle s'exerce dans tous les cas où une attaque nucléophile est possible. Nous avons montré que l'atome d'étain y était particulièrement sensible ; le schéma réactionnel est le suivant :

$$\equiv Si\text{-}X + \equiv Sn\text{-}OR \longrightarrow \equiv Si\text{-}OR + \equiv Sn\text{-}X$$

Tout revient à un échange fonctionnel provoqué par la différence d'électropositivité entre les deux éléments : celle du silicium étant inférieure à celle de l'étain, ce dernier est, par conséquent, beaucoup plus avide d'halogène. [×]

[×] Signalons qu'une réaction du même type a été récemment mise en évidence, elle fait intervenir une coupure des dialcoxy-étains par le trichlorure de bore et conduit aux alcoxybores (121).

Cette réaction est rapide, exothermique et totale dans le cas général (102) et seules des difficultés de séparation ne nous ont pas toujours permis d'obtenir avec un rendement quantitatif l'alcoxysilane attendu.

Nous donnerons successivement des exemples de ces réactions, faisant intervenir des mono- et dialcoxyétains linéaires ou cycliques et différents chlorosilanes.

A- MONOALCOXYETAINS

1- Scission du méthoxytributylétain par le triéthylchlorosilane

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,094 mole	30 g
$(C_2H_5)_3SiCl$	0,066 mole	10 g

Le simple mélange des réactifs est exothermique, on maintient l'ensemble à 150° pendant 15 heures. La distillation permet de séparer 8,3 g d'une fraction présentant les caractéristiques suivantes :

E_{23} : 47° n_D^{20} : 1,4127 d_4^{20} : 0,8239

RM calculé pour $C_7H_{18}OSi$: 44,93 ; trouvé : 45,67

Analyse $C_7H_{18}OSi$: Calc.% : C 57,53 H 12,33 Si 19,18

Tr. : 57,53 12,02 19,15

Ces caractéristiques correspondent à celles du méthoxytriéthylsilane (101) (rendement 90% par rapport au chlorotriéthylsilane).

2- Scission du cyclohexoxytributylétain par le triéthylchlorosilane

$(C_4H_9)_3SnOC_6H_{11}$	0,051 mole	20 g
$(C_2H_5)_3SiCl$	0,053 mole	8 g

L'ensemble des réactifs est porté à 150° durant 15 heures. La distillation au moyen d'une colonne à bande tournante permet de séparer 11 g d'un produit possédant les constantes suivantes :

E_9 : 109° n_D^{20} : 1,4482 d_4^{20} : 0,8756

RM calculé pour $C_{12}H_{26}OSi$: 65,95 ; trouvé : 65,59

Analyse $C_{12}H_{26}OSi$: Calc.% : C 67,29 H 12,15 Si 13,08

Tr. : 66,76 11,80 13,0

Ces caractéristiques permettent d'identifier le composé isolé au cyclohexoxytriéthylsilane (rendement : 64%) (126).

3- Scission du méthoxytributylétain par le triphénylchlorosilane

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,037 mole	12 g
$(C_6H_5)_3SiCl$	0,034 mole	10 g

Le mélange est chauffé durant 3 heures à 150°, puis on distille :

1- $E_{0,1}$: 93° 11 g

2- $E_{0,1}$: 93-145° 1,1 g

3- $E_{0,1}$:145-150° 6,5 g

La fraction 3 est recristallisée dans l'éther de pétrole et conduit à 6 g de cristaux F : 55°.

Analyse $C_{19}H_{18}OSi$: Calc.% : C 78,62 H 6,20 Si 9,65

Tr. : 78,82 6,35 10,19

Il s'agit donc du méthoxytriphénylsilane (rendement : 75%) (127).

En résumé, dans tous les cas, la réaction est la suivante :

$$(C_4H_9)_3SnOR' + R_3SiCl \longrightarrow (C_4H_9)_3SnCl + R_3SiOR'$$

B- DIMETHOXYDIBUTYLETAIN

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,200 mole	60 g
$(CH_3)_2SiCl_2$	0,125 mole	16 g

Le mélange est effectué directement dans un appareil à distiller et dès que l'échauffement a cessé, on procède à la distillation.

1- E_{760} : 0-70° 0,8 g

2- E_{760} : 81° 11,6 g

3- Résidus 60,5 g

Etude de la fraction 2 :

n_D^{20} : 1,3715 $\qquad$ d_4^{20} : 0,8625

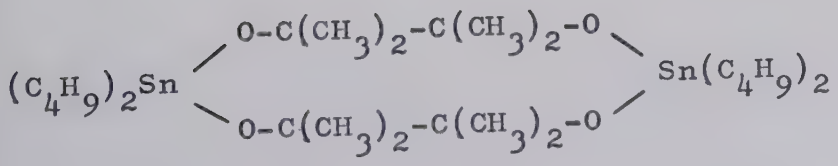
RM calculé pour $C_4H_{12}O_2Si$: 32,17 ; trouvé : 31,80

Les constantes sont en bon accord avec celles relevées dans la littérature pour le diméthoxydiméthylsilane (rendement : 85%) (128).

C- STANNAOXACYCLOALCANES

Nous étudierons plus loin la synthèse et la structure des composés de ce type provenant de l'action d'un diol sur le diméthoxydibutylétain (103, 104). La scission de ces molécules par le diméthyldichlorosilane conduit aux homologues siliciés. Ceux-ci ayant été décrits par ailleurs, leur identité permet d'apporter une preuve complémentaire de la structure des stannaoxacycloalcanes. Le schéma réactionnel est le suivant :

1- Scission du tétrabutyl-1,1,6,6 distanna-1,6 tétraoxa-2,5,7,10 octaméthyl-3,3,4,4,8,8,9,9 cyclodécane par le diméthyldichlorosilane



0,027 mole 19,3 g

$(CH_3)_2SiCl_2$ 0,027 mole 3,5 g

La distillation effectuée immédiatement après le mélange des réactifs permet de séparer 5,9 g d'une fraction :

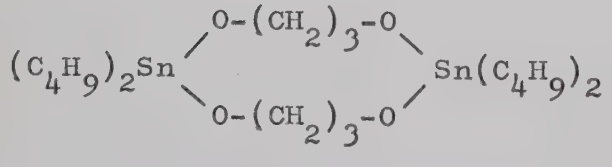
E_{760} : 153° n_D^{20} : 1,4165 d_4^{20} : 0,9086

RM calculé pour $C_8H_{18}O_2Si$: 48,19 ; trouvé : 48,10

Analyse $C_8H_{18}O_2Si$: Calc.% : C 55,17 H 10,34 Si 16,06
Tr. : 55,05 10,35 15,96

que nous identifions au diméthylsila-1 tétraméthyl-3,3,4,4 dioxa-2,5, cyclopentane (129) (rendement : 61%).

2- Scission du tétrabutyldistanna-1,7 tétraoxa-2,6,8,12 cyclododécane par le diphényldichlorosilane



0,033 mole 20,3 g

$(C_6H_5)_2SiCl_2$ 0,065 mole 16,5 g

On distille 13,5 g d'un liquide qui cristallise dans le récepteur :

E_2 : 155° F : 56°

Masse moléculaire calculé pour $C_{15}H_{16}O_2Si$: 256 ; trouvé : 244

Analyse $C_{15}H_{16}O_2Si$: Calc.% : C 70,31 H 6,25 Si 10,94
Tr. : 69,67 6,18 11,00

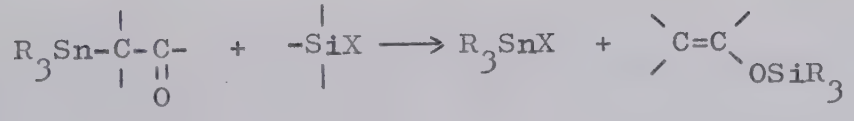
Il s'agit du diphénylsila-1 dioxa-2,6 cyclohexane (134) (rendement : 82%).

D- DERIVES ENOXYLES

Cette méthode a été généralisée aux composés stanniques du type vinylique, elle a permis la synthèse d'énoxysilane à partir de leurs homologues.[×] Les énoxyétains sont eux-mêmes préparés à partir soit des acétates d'énols et du méthoxytributylétain par transestérification (105), soit par addition du tributylstannane aux cétones éthyléniques conjuguées (46).

On obtient ainsi des composés siliciés purs (125) difficilement accessibles par les méthodes conventionnelles de préparation (107).

[×] Dans le même ordre d'idée, signalons que récemment (108), il a été montré que les halogénosilanes réagissent sur les cétones stanniques pour conduire à des composés énoxysiliciés :



CHAPITRE II

SCISSION PAR LES DERIVES HALOGENES ORGANIQUES

Après avoir envisagé la réaction des chlorosilanes avec les alcoxyétains, il était intéressant d'examiner le comportement de molécules organiques halogénées qui, sans avoir la réactivité des halogénures de silicium, possèdent néanmoins un atome d'halogène mobile et susceptible de scinder la liaison Sn-O. Il est certain que nous atteignons ici la limite de la réactivité, du fait du caractère faiblement ionique de la liaison carbone-halogène, comme le rappelle le tableau ci-dessous (109).

Liaison	% ionique
C-Cl	6
Si-Cl	30
Ge-Cl	35
Sn-Cl	35

Il faut donc attendre, dans le cas particulier de ces réactions d'échange, une rupture de la liaison C-X beaucoup

plus difficile que celle de la liaison Si-X. Le schéma général est le suivant :

Nous envisagerons successivement le comportement des dérivés stanniques suivants :

- monoalcoxyétains
- dialcoxyétains
- stannaoxacycloalcanes

vis-à-vis de dérivés mono ou dihalogénés (110).

Nous verrons que, selon l'halogénure utilisé, il est possible d'obtenir des réactions totales ou partielles, voire même, dans le cas des dialcoxyétains, la rupture d'une seule des deux liaisons Sn-O-C. Signalons que très récemment, il a été montré (122) que certains alcoxyétains pouvaient réagir avec l'iodure de méthyle et les halogénures d'éthyle, avec des rendements de 30 à 50%, confirmant ainsi les résultats que nous avons obtenus par ailleurs.

Technique expérimentale

Dans tous les cas, sauf indications spéciales, le mélange des produits est placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et protégé par une colonne de chlorure de calcium.

Comme nous le verrons, les réactions sont ici rarement totales, ce qui conduit à isoler en tête de distillation de faibles quantités d'un mélange d'un éther oxyde et de dérivé halogéné. Dans la plupart des cas, possédant trop peu de produit

pour effectuer une séparation en chromatographie préparative, nous avons été amenés à utiliser une technique particulière d'identification et d'évaluation quantitative dont le principe est le suivant :

- Chromatographie en phase gazeuse analytique, puis encadrement du pourcentage par mélanges tests.

- Comparaison des spectres infrarouges de la fraction de tête et du mélange test de même composition, les deux spectres devant être superposables.

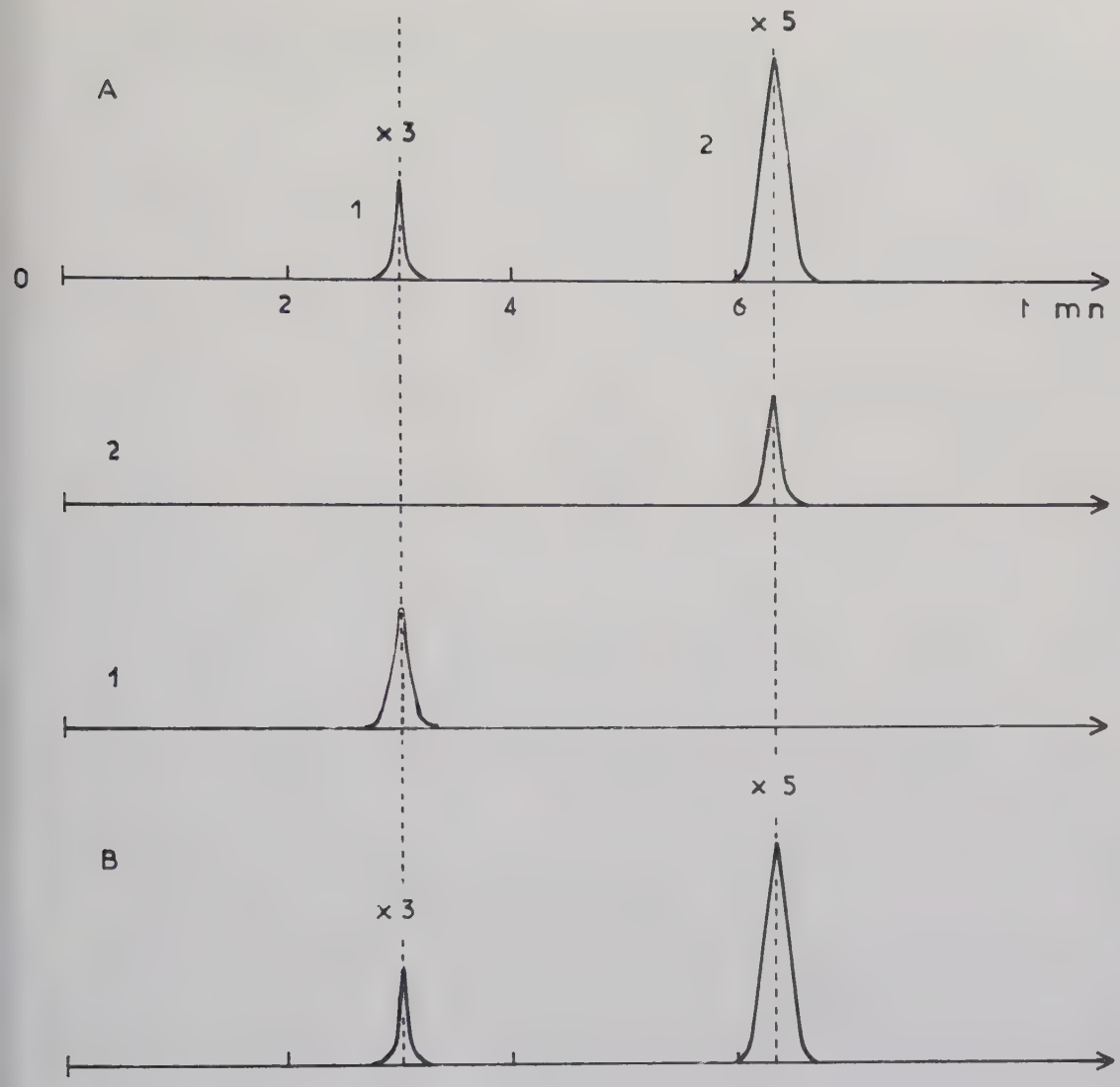
Nous allons donner un exemple de ce processus. Il concerne la réaction du méthoxytributylétain avec le bromure de butyle. Le chromatogramme de la fraction de tête isolée après réaction présente l'allure indiquée sur la figure 6.

A l'aide d'étalons, on attribue ces deux pics au bromure de butyle (sx5) et à l'éther de méthyle et de butyle (sx3).

On évalue grossièrement les pourcentages respectifs sans tenir compte des coefficients de réponse, puis on effectue une gamme de mélanges de concentrations différentes. Le chromatogramme se rapprochant le plus de celui obtenu initialement, donne la composition du mélange. Il est ici de 85% de bromure de butyle et 15% d'éther.

Les spectres infrarouges du mélange test et de la fraction de tête sont également superposables comme le montre la figure 7.

La combinaison des deux techniques présente le double avantage de permettre une identification plus sûre des produits de réaction et une bonne précision dans l'évaluation de la composition du mélange. Nous l'avons utilisée dans les cas où la masse de mélange obtenu était trop faible pour que les différents constituants puissent être séparés en quantité suffisante.



$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + C_4H_9Br \longrightarrow (C_4H_9)_3SnBr + C_4H_9OCH_3$

A mélange test B fraction de tête

1 – $C_4H_9OCH_3$ 15 %

2 – C_4H_9Br 85 %

(P.E 154 DG, Colonnes Apiezon L, T: 82°, Pression l.b.s. 20, Helium)

fig. 6

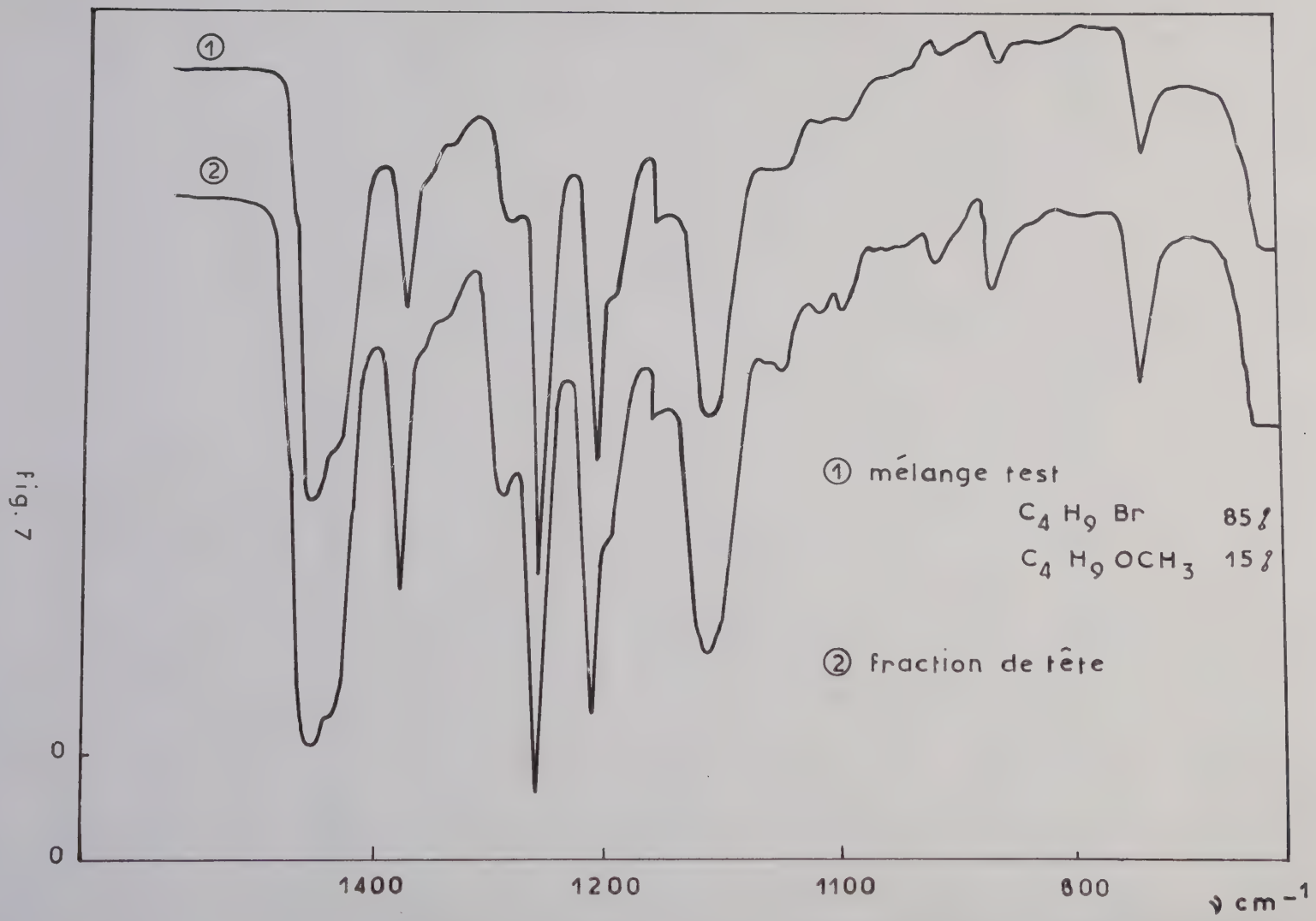


Fig. 7

$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + C_4H_9Br$: Spectre infrarouge de la fraction de tête et du mélange test. (P.E. 237, région 1600 - 650 cm^{-1})

A- MONOALCOXYETAINS

Les principaux résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Alcoxyétain	Dérivé halogéné	Ether oxyde obtenu	Rendement %
Bu_3SnOCH_3	BrC_4H_9	$CH_3OC_4H_9$	32
Bu_3SnOCH_3	IC_4H_9	$CH_3OC_4H_9$	65
Bu_3SnOCH_3	$BrCH_2CH=CH_2$	$CH_3OCH_2CH=CH_2$	100
$Bu_3SnOC_6H_{11}$	$BrCH_2CH=CH_2$	$C_6H_{11}OCH_2CH=CH_2$	35
Bu_3SnOCH_3	$ICH_2CH=CH_2$	$CH_3OCH_2CH=CH_2$	65
Bu_3SnOCH_3	$ClCH_2C_6H_5$	$CH_3OCH_2C_6H_5$	88

On peut remarquer que les rendements sont variables, mais que les plus élevés sont obtenus, comme on pouvait s'y attendre, avec des halogénures très réactifs, comme le bromure d'allyle ou le chlorure de benzyle.

Nous pouvons relever dans ces réactions une analogie étroite avec la synthèse de Williamson, à partir des alcoolates :

$$RONa + XR' \longrightarrow ROR' + XNa$$

$$ROSn\equiv + XR' \longrightarrow ROR' + XSn\equiv$$

Les alcoxyétains sont à notre connaissance les seuls parmi les dérivés alcoxylés de la colonne IV_B (à l'exclusion du plomb) à donner une réaction de ce type, et c'est surtout à ce titre qu'elle nous paraît intéressante. Elle est en effet un indice supplémentaire de la réactivité des liaisons Sn-O-C et de l'étendue de leur aptitude réactionnelle.

Il était intéressant d'appliquer la réaction précédente à la rupture de deux liaisons Sn-O-C. Deux possibilités sont offertes : dialcoxyétains possédant deux groupes alcoxylés distincts, ou bien stannaoxacycloalcanes dans lesquels les deux oxygènes sont reliés par une chaîne carbonée; nous allons les envisager successivement.

B- DIALCOXYETAINS

Dans le cas des dialcoxyétains, nous avons montré que la réaction de double scission intervient ; mais à côté des produits de celle-ci, nous avons obtenu, malgré l'emploi d'un excès d'halogénure, une certaine quantité d'un dérivé mixte, halogénure d'alcoxydibutylétain jusqu'alors jamais isolé × :

Quelques mois après la publication de nos résultats (110), des auteurs russes (189) ont montré que des composés identiques peuvent être obtenus en mélangeant, à parties égales, du dibromure de dibutylétain et du diméthoxydibutylétain. Ils obtiennent ainsi du bromure de méthoxydibutylétain possédant des caractéristiques physiques identiques à celles du composé que nous avions précédemment isolé. Cependant, des mesures calorimétriques et de moments dipolaires leur permettent d'avancer l'hypothèse de la formation d'un simple complexe par coordination, entre les deux réactifs à l'exclusion de toute réaction de redis-

× Signalons que récemment, une méthode mettant en jeu une réaction des alcoxysilanes sur $SnCl_4$ a permis de remplacer un ou plusieurs atomes de chlore par des groupements alcoxyles (117).

tribution :

$$R_2SnX_2 + R_2Sn(OR')_2 \longrightarrow R_2SnX_2, R_2Sn(OR')_2$$

Le problème de la structure de ces composés se pose donc. Nous verrons comment des mesures de masses moléculaires et une étude fine en spectrographie infrarouge nous ont permis de préciser la structure de ces molécules et de montrer qu'elles peuvent exister sous forme associée en solution concentrée mais qu'en solution diluée, toute association étant rompue, la molécule mixte existe.

Les rendements de synthèse les plus intéressants ont été obtenus à partir du dibromoéthane et du diméthoxydibutylétain ; nous citerons cependant la réaction du bromure d'allyle qui conduit également, mais avec un rendement plus faible, à ce type de dérivé.

1- Réaction du dibromoéthane avec le diméthoxydibutylétain

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,040 mole	12 g
$BrCH_2CH_2Br$	0,063 mole	12 g

Le mélange est porté au reflux durant 15 heures, puis soumis à la distillation :

1- E_{760}	: 100-135°	7 g
2- $E_{1,5}$	: 120-160°	3,5 g
3- $E_{1,5}$	: 161°	8,2 g
4- Résidus		5 g

Fraction 1 :

La chromatographie en phase gazeuse montre la présence de trois pics identifiés aux composés suivants :

- $BrCH_2-CH_2Br$
- $BrCH_2-CH_2OCH_3$
- $CH_3OCH_2-CH_2OCH_3$

A l'aide de mélanges tests, on évalue quantitativement les pourcentages relatifs de ces différents produits, soit respectivement : 83, 15 et 2 % (figure 8)

De plus, les spectres infrarouges du mélange test possédant la composition précédente et celui de la fraction de tête sont identiques.

Fraction 3

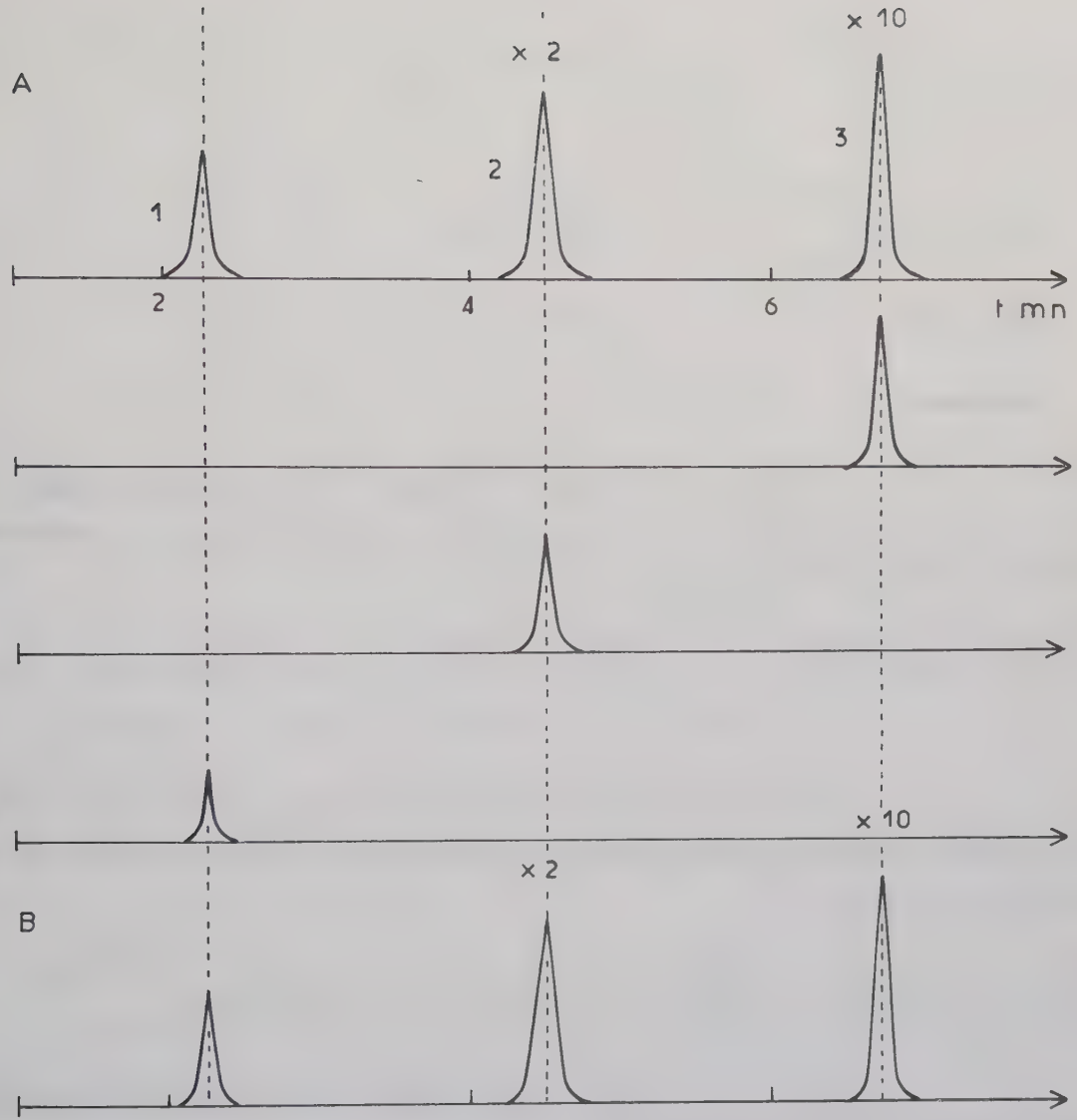
Cette fraction cristallise dans le récepteur au fur et à mesure de la distillation (F : 49-50°), le test de Beilstein est positif et le spectre infrarouge montre une bande intense à 1030 cm^{-1} caractéristique de la liaison Sn-O-C.

Analyse $C_9H_{21}BrOSn$:	Calc.% :	C	31,42	H	6,11	Br	22,80	Sn 34,53
	Tr. :		31,20		6,13		23,10	34,90

Masse moléculaire (cryométrie)

calculé pour $C_9H_{21}BrOSn$	343,7
trouvé	368

Par réaction avec l'acide benzoïque, on obtient du méthanol identifié par son spectre infrarouge et par chromatographie en phase gazeuse. Il semble donc que l'on soit en présence du bromure de méthoxydibutylétain. Afin d'apporter une preuve supplémentaire, nous avons recoupé sa structure en le transformant, par réaction avec l'acide acétique, en bromure d'acétoxydibutylétain accessible par une autre voie (111).



$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ + $BrCH_2CH_2Br$: Chromatogrammes de la fraction de tête et du mélange test de même composition

A mélange test

1	$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	2 %
2	$BrCH_2CH_2OCH_3$	15 %
3	$BrCH_2CH_2Br$	83 %

B fraction de tête

(P.E. 154 D.G., Colonnes Apiezon L, T: 74°, Pression l.b.s: 17, helium)

fig. 8

$$(C_4H_9)_2Sn\begin{matrix}OCH_3\\Br\end{matrix} + CH_3COOH \longrightarrow (C_4H_9)_2Sn\begin{matrix}OOCCH_3\\Br\end{matrix} + CH_3OH$$

$(C_4H_9)_2Sn\begin{matrix}OCH_3\\Br\end{matrix}$	0,014 mole	5 g
CH_3COOH	0,014 mole	0,87 g
Pentane		15 cm^3

La solution laisse déposer des cristaux qui, essorés et recristallisés dans le mélange éther-éther de pétrole, fondent à 65° (littérature F : 65°).

Analyse $C_{10}H_{21}BrOSn$: Calc.% : C 32,28 H 5,64 Br 21,90 Sn 32,02

Tr. : 32,16 5,65 21,50 32,20

Ce composé s'est révélé identique à celui préparé par action du dibromure de dibutylétain sur le diacétate de dibutylétain (111)

$$(C_4H_9)_2Sn(OOCCH_3)_2 + (C_4H_9)_2SnBr_2 \longrightarrow 2(C_4H_9)_2Sn\begin{matrix}OOCCH_3\\Br\end{matrix}$$

Nous avons donc bien isolé le bromure de méthoxydibutylétain avec un rendement de 60%.

2- Réaction de bromure d'allyle avec le diméthoxydibutylétain

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,05 mole	15 g
$BrCH_2-CH=CH_2$	0,1 mole	12,2 g

Le mélange est laissé 4 heures au reflux, puis la

distillation permet de séparer les fractions suivantes :

1- E_{760} : 65° 9,7 g

2- $E_{1,5}$: 135-157° 5,7 g

3- $E_{1,5}$: 160° 5,6 g

4- Résidus 4 g

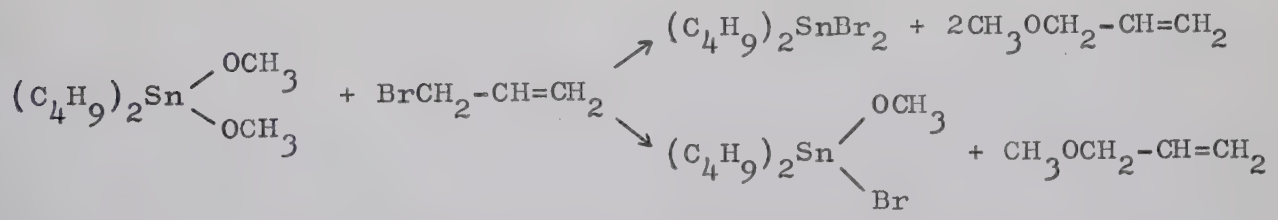
Fraction 1

La chromatographie en phase gazeuse nous révèle qu'elle est composée de 2,6 g d'éther méthylallylique, mélangé au bromure d'allyle n'ayant pas réagi.

Fraction 2

Elle est identifiée au bromure de méthoxydibutylétain obtenu précédemment.

La réaction est la suivante :



On obtient de cette manière 32% de dérivé mixte.

3- Structure du bromure de méthoxydibutylétain

Le problème de la structure de ces dérivés se ramène à déterminer s'il existe une complexation entre une molé-

cule de dibromure de dibutylétain et de diméthoxydibutylétain (b) ou une redistribution des fonctions conduisant à un dérivé mixte (a). Dans cette dernière hypothèse, on doit envisager une association entre les monomères mixtes.

( ) $R_2SnX_2 + R_2Sn(OR)_2 \longrightarrow 2\ R_2Sn\begin{matrix}OR\\X\end{matrix} \longrightarrow \left[R_2Sn\begin{matrix}OR\\X\end{matrix}\right]_2$

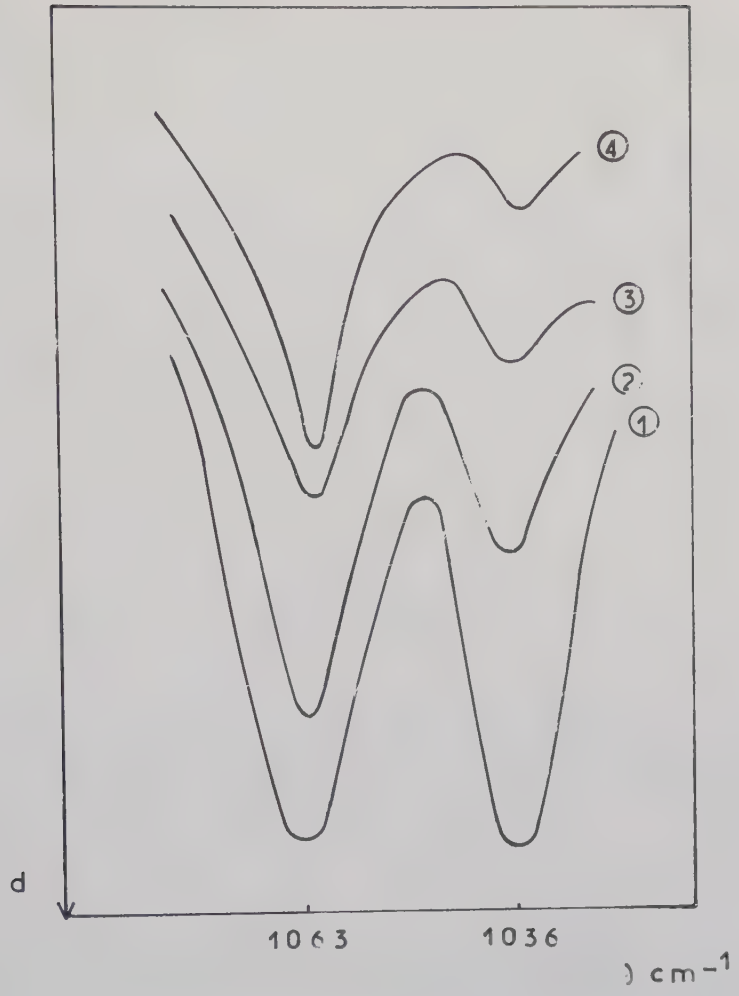
( ) $R_2SnX_2 + R_2Sn(OR)_2 \longrightarrow R_2Sn(OR)_2, R_2SnX_2$

a- Etude du diméthoxydibutylétain

Des mesures de masse moléculaire à différentes concentrations (189) ont montré la présence d'une association, comme le montre le tableau suivant :

C	M
0,0025	300
0,005	340
0,01	400
0,02	440

On a déterminé par ailleurs que le spectre infrarouge de la région des vibrations de valence ν (C-O) présente deux bandes fortes à 1036 et 1063 cm^{-1} dont seule la seconde se déplace dans le chloroforme. Pour cela, cette vibration a été attribuée à ν (C-O) (99). Sachant que le diméthoxydibutylétain est associé en solution concentrée, nous avons fait varier la concentration dans l'espoir de rompre par dilution la complexation et en examinant l'évolution de cette région du spectre (187) (Fig.9)



$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$

① 1 mole.l^{-1} / CCl_4

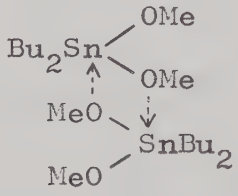
② 0,053 mole.l^{-1} / CCl_4

③ 0,028 mole.l^{-1} / CCl_4

④ 0,01 mole.l^{-1} / CCl_4

fig. 9

Nous constatons que l'intensité de la bande à 1036 cm^{-1} diminue dans de fortes proportions quand la dilution augmente. D'autre part, le fait que cette bande ne se déplace pas dans le chloroforme, permet de l'attribuer à la liaison Sn-O-C associée. En effet, les électrons libres de l'oxygène donnant lieu à une liaison de coordination avec l'étain, ne sont plus susceptibles de donner une association avec le chloroforme. Nous pouvons donc raisonnablement avancer que l'association dans le diméthoxydibutylétain est du type suivant :



En effet, même à l'état liquide, on observe la présence d'une bande à 1063 cm^{-1}, caractéristique de la bande ν (C-O libre) et correspondant aux groupes non engagés dans le complexe.

b- Etude en spectrographie infrarouge du bromure de méthoxydibutylétain

Nous venons de montrer que le diméthoxydibutylétain est associé en solution concentrée. Afin de savoir s'il en est de même pour le bromure de méthoxydibutylétain, nous avons effectué des mesures de masse moléculaire à diverses concentrations :

C	M
0,009	338
0,01	368
0,02	430

La masse moléculaire du monomère étant de 344, nous constatons que dès que la concentration dépasse 1%, l'association augmente ; par contre à des concentrations plus faibles, le dérivé est, soit sous forme monomère dans le cas d'un composé défini, soit totalement dissocié, dans celui d'un complexe.

Nous avons suivi l'évolution de la bande à 1030 cm^{-1} en fonction de la concentration de la même manière que pour le diméthoxydibutylétain.

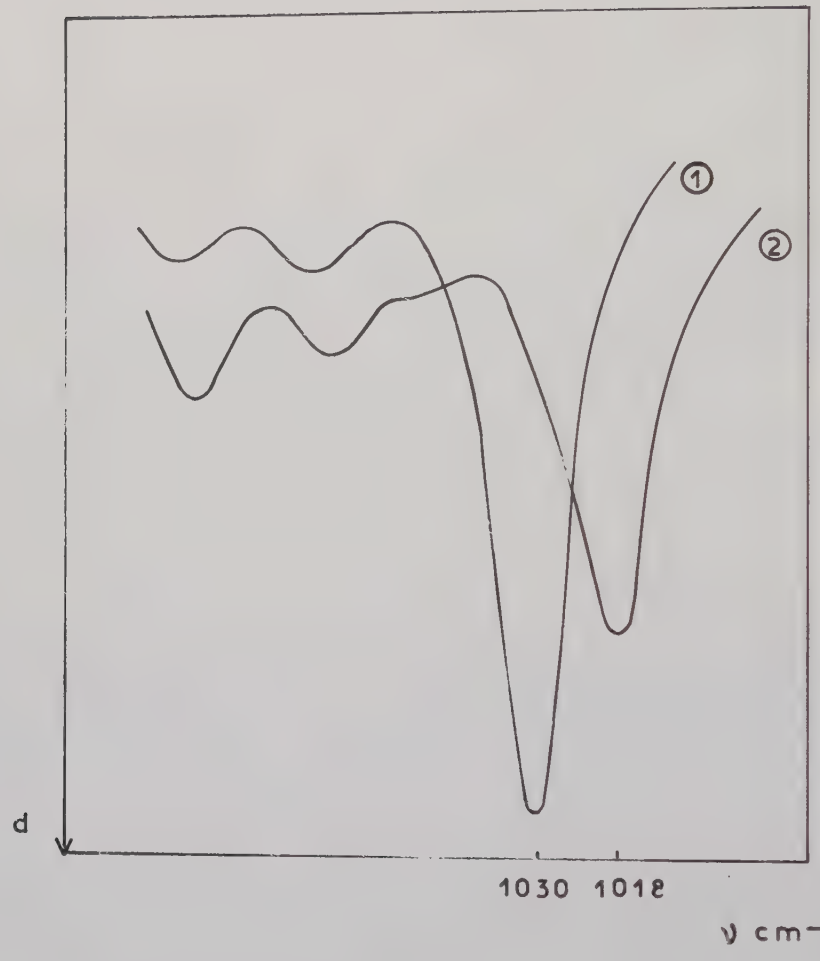
A très forte dilution, on constate que la fréquence d'absorption ne varie pas et que, contrairement au cas précédent, on n'observe pas de balancement de bande.

Nous avons ensuite envisagé l'étude de l'association, afin d'observer si la bande à 1030 cm^{-1} était susceptible de se déplacer en solution dans un donneur de protons. Nous avons remplacé le chloroforme par le chlorure de méthylène qui présente l'avantage de ne pas absorber dans la région 1000-1100 cm^{-1}. Les résultats sont rapportés sur la figure 10.

Nous constatons un déplacement de 12 cm^{-1}. Ceci nous permet de penser, par comparaison avec le cas de diméthoxydibutylétain, que cette bande ne correspond pas à une ν(C-O associé).

Une preuve supplémentaire nous est apportée par l'étude des spectres en solution très diluée. En effet, à des concentrations très faibles, des mesures cryométriques montrent que la masse correspond à celle d'un monomère ou d'un mélange non associé. Dans ce cas, le spectre infrarouge devrait correspondre à la superposition des spectres du diméthoxy et du dibromure de dibutylétain aux mêmes concentrations. Les courbes (1-2-3) sur la figure 11 montrent qu'il n'en est rien.

Enfin, si l'on mélange deux solutions de diméthoxy-

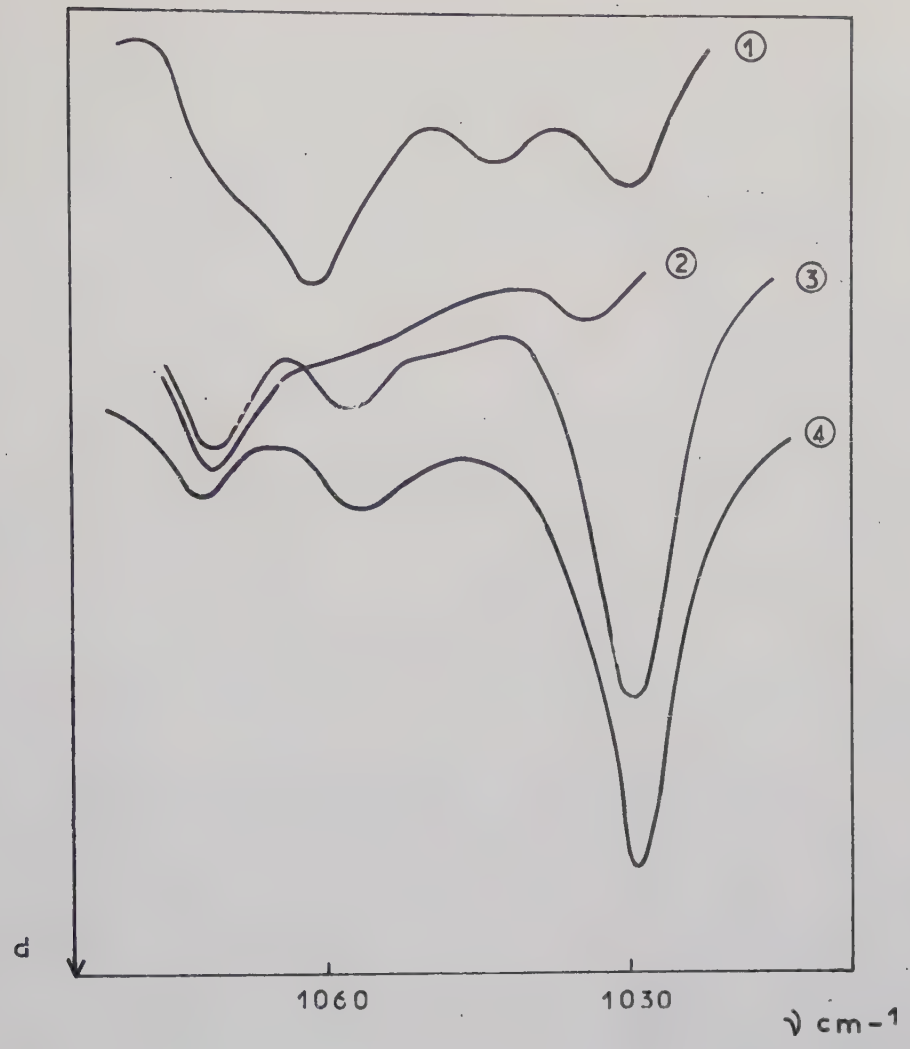


$(C_4H_9)_2Sn\begin{matrix}OCH_3\\Br\end{matrix}$

① 0,02 mole.l^{-1} / CCl_4

② 0,02 mole.l^{-1} / CH_2Cl_2

fig. 10



① $(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ 0,01 mole.l^{-1} / CCl_4

② $(C_4H_9)_2SnBr_2$ 0,01 mole.l^{-1} / CCl_4

③ $(C_4H_9)_2Sn\begin{matrix}/OCH_3\\ \backslash Br\end{matrix}$ 0,02 mole.l^{-1} / CCl_4

④ $(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2 + (C_4H_9)_2SnBr_2$ 0,02 mole.l^{-1} / CCl_4

fig. 11

et de dibromure de dibutylétain, à des concentrations telles que l'on soit certain de l'absence d'une association, on retrouve immédiatement le spectre du bromure de méthoxydibutylétain à la concentration correspondante (courbe 4, figure 11).

c- Conclusion

L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure que le composé isolé est bien un dérivé mixte. Il n'est cependant pas exclu que ce composé soit susceptible d'autoassociation. Les mesures de masse moléculaire le montrent sans ambiguïté et ceci est compatible d'autre part, avec les "chaleurs de formation" mesurées par GOLDSTEIN lors de la mise en présence des réactifs.

Il semble donc que, dans un premier stade, la réaction de redistribution a lieu, suivie en solution concentrée, de formation de complexe dimère qui peut être dissocié par dilution.

Notons que ce type de complexation a été signalé dans le cas de stannoxanes halogénés (173).

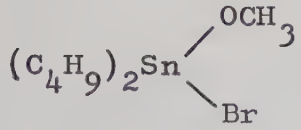
4- Réactions du bromure de méthoxydibutylétain

Possédant un composé mixte, comportant deux fonctions différentes, nous avons cherché à faire réagir chacune d'elles séparément. Cependant, la liaison Sn-O-C étant beaucoup plus fragile que la liaison Sn-Br, elle réagit toujours en premier. La majorité des réactions s'effectue donc sur le groupe alcoxyle, conduisant ainsi à des bromures d'étains fonctionnels.

a- Action de l'acide acétique

Elle conduit au bromure d'acétoxydibutylétain, comme nous l'avons vu précédemment (cf. page 115).

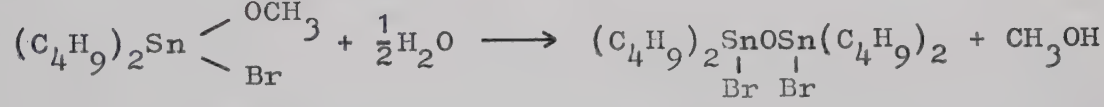
b- Action de l'eau



0,002 mole 0,7 g

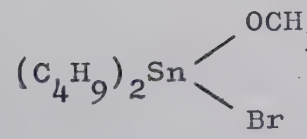
H_2O 1 goutte

Le mélange est effectué dans le méthanol, on laisse cristalliser. Le précipité est repris dans un mélange éther-méthanol, on obtient ainsi 0,5 g de cristaux fondant à 107° :



Ce même dérivé peut être également obtenu en mélangeant l'oxyde de dibutylétain et le dibromure de dibutylétain (112). De la même façon, on obtient des cristaux F : 107-108°.

c- Transestérification avec l'acétate de n-butyle



0,029 mole 10 g

$CH_3COO\text{-}C_4H_9$ 0,011 mole 2,2 g

La réaction est effectuée directement dans un ap-

pareil à distiller : on sépare directement l'acétate de méthyle, puis 6,7 g d'une fraction ayant les caractéristiques suivantes :

$E_{1,5}$: 141° d_4^{20} : 1,4313 n_D^{20} : 1,5180

RM calculé pour $C_{12}H_{27}OBrSn$: 82,43 ; trouvé : 81,72

Analyse $C_{12}H_{27}BrOSn$: Calc.% : C 37,30 H 6,99 Br 19,5

Tr. 38,10 7,12 20,4

Ce produit est extrêmement hydrolysable et l'action de l'eau conduit, comme pour le bromure de méthoxydibutylétain, au stannoxanne dibromé (F : 107°).

Nous avons donc obtenu le bromure de butoxydibutylétain (rendement : 65%).

$$(C_4H_9)_2Sn\begin{matrix}OCH_3\\Br\end{matrix} + CH_3COOC_4H_9 \longrightarrow (C_4H_9)_2Sn\begin{matrix}OC_4H_9\\Br\end{matrix} + CH_3COOCH_3$$

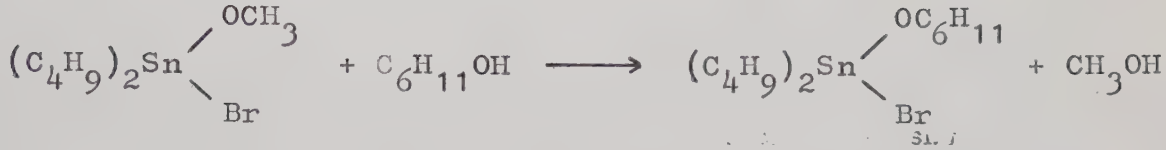
d- Transalcoxylation avec le cyclohexanol

$(C_4H_9)_2Sn\begin{matrix}OCH_3\\Br\end{matrix}$	0,026 mole	9 g
$C_6H_{11}OH$	0,027 mole	2,7 g

Après que le méthanol ait été éliminé, on isole 6 g d'une fraction $E_{1,4}$: 150°. Ce liquide est extrêmement visqueux et hydrolysable, ce qui a rendu toutes mesures d'indice et de densité impossibles; pour la même raison, les dosages sont entachés d'une erreur.

Analyse $C_{19}H_{29}BrOSn$:	Calc.% :	C 40,80	H 7,04	Br 19,40
	Tr. :	39,30	7,07	19,40

La réaction est la suivante :

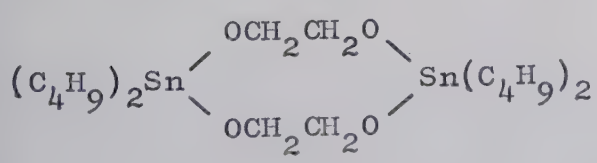


En conclusion, nous avons pu appliquer les réactions classiques des alcoxyétains : estérification, hydrolyse, transestérification, transalcoxylation au bromure de méthoxydibutylétain. Ce composé possède les propriétés des alcoxyétains accentuées par la présence d'un atome de brome sur le même atome d'étain.

III- STANNAOXACYCLOALCANES

Nous avons examiné le comportement de ces alcoxyétains particuliers vis-à-vis des dérivés dihalogénés. Un grand nombre de réactions secondaires intervient et l'établissement du bilan réactionnel est particulièrement complexe.

Nous décrirons, à titre d'exemple, le cas le plus simple : scission du tétrabutyldistannatétraoxacyclodécane par le dibromoéthane :



0,017 mole 10 g

$BrCH_2CH_2Br$ 0,035 mole 6,7 g

La réaction est effectuée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, relié à un piège plongé dans un mélange neige carbonique-acétone et protégé par une colonne de chlorure de calcium et un compte-bulle. On porte au reflux le dibromoéthane et le milieu se liquéfie peu à peu. Le chauffage est arrêté au bout de quatre heures. On recueille dans le piège 0,3 g de bromure de vinyle provenant de la débromhydratation du dibromoéthane et identifié grâce à son dérivé dibromé (cf. page 140). La distillation de la phase liquide permet de séparer les fractions suivantes :

1- E_{760} : 100-120° 1,1 g

2- $E_{1,5}$: 110° 12,8 g

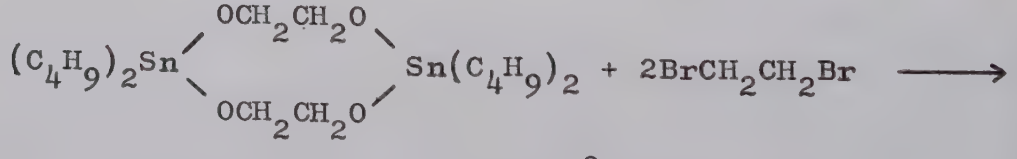
3- Résidus 1 g

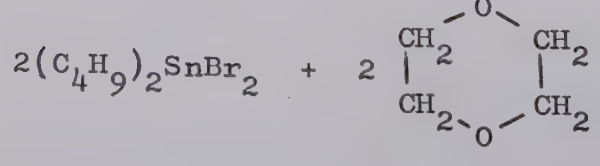
Fraction 1

La chromatographie en phase gazeuse permet d'identifier 90% de dioxanne et 10% de dibromoéthane (les spectres infrarouge de cette fraction et d'un mélange test, possédant la composition ci-dessus, se sont révélés identiques).

Fraction 2

Elle est formée de dibromure de dibutylétain. Les réactions qui interviennent sont, par conséquent, les suivantes:





$$BrCH_2CH_2Br \longrightarrow BrCH=CH_2 + HBr$$

Cette dernière réaction intervient avec un rendement très faible (8%), la réaction de scission étant plus rapide.

On pourrait par ailleurs attendre que le bromure de vinyle réagisse pour son propre compte sur l'alcoxyétain, cependant son bas point d'ébullition (E_{760} : 18°) contribue à l'éliminer du milieu réactionnel, il ne peut donc réagir.

Il n'en est pas de même dans d'autres cas; par exemple, le dibromo 1-2 propane conduit entre autres composés à la formation de bromure d'allyle qui, nous l'avons vu, est très réactif vis-à-vis de la liaison Sn-O-C. Il agit donc au même titre que le dibromé dont il dérive. On observe alors des réactions secondaires, compliquées par le fait que l'acide bromhydrique formé peut à son tour réagir conduisant également à de nouveaux composés. Ces raisons, ajoutées à celle de l'instabilité des éthers cycliques, homologues du dioxanne, sont les causes des difficultés et échecs enregistrés dans les cas de réactions d'autres stannaoxacycloalcanes et d'autres dérivés dibromés.

CHAPITRE III

REACTIONS DES HALOHYDRINES AVEC LES ALCOXYETAINS

Les halohydrines $X\left\{\begin{smallmatrix}|\\C\\|\end{smallmatrix}\right\}_n OH$ possèdent deux fonctions réactives vis-à-vis des alcoxyétains. On peut attendre les deux modes de réaction suivants :

- transalcoxylation au niveau de l'hydroxyle (82)

$$R_3SnOR' + OH\left\{\begin{smallmatrix}|\\C\\|\end{smallmatrix}\right\}_n X \longrightarrow R_3Sn\text{-}O\left\{\begin{smallmatrix}|\\C\\|\end{smallmatrix}\right\}_n X + R'OH$$

- substitution au moyen de l'halogène (110)

$$R_3SnOR' + X\left\{\begin{smallmatrix}|\\C\\|\end{smallmatrix}\right\}_n OH \longrightarrow R_3Sn\text{-}X + OH\left\{\begin{smallmatrix}|\\C\\|\end{smallmatrix}\right\}_n OR'$$

Seules les vitesses respectives de ces deux réactions détermineront la nature et la répartition des composés obtenus. Nous savons par ailleurs que les halogènes situés dans une chaîne organique liée à un atome d'étain rendent cette molécule très instable, l'halogène étant susceptible d'attaque nucléophile sur l'atome d'étain présent dans la molécule même. On peut donc prévoir que l'on n'isolera pas l'halogénoalcoxyétain, mais ses produits de dégradation : halogénure de trialkylétain et composé dérivant du réarrangement du fragment oxycarboné :

$$R_3SnO\left[\begin{array}{c}|\\C\\|\end{array}\right]_nX \longrightarrow R_3SnX + \left[\left[\begin{array}{c}|\\C\\|\end{array}\right]_nO^-\right]$$

C'est en réalité, ce que nous avons observé dans le cas général. Cependant, selon la nature de l'halohydrine, nous avons obtenu des réarrangements différents et même, dans certains cas, des halogénoalcoxyétains stables très inattendus (113). Nous étudierons successivement le comportement des halohydrines suivantes :

- α halohydrine : chloro-2 éthanol-1 ;
- γ halohydrine : chloro-4 butanol-1 ;
- β halohydrines : chloro-3 propanol-1,
  bromo-3 propanol-1,
  chloro-3 butanol-1.

1- α halohydrine : chloro-2 éthanol-1

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,047 mole	15 g
$ClCH_2CH_2OH$	0,088 mole	7 g

Le mélange réactionnel est placé trois heures au reflux, puis on distille :

1- E_{760} : 60-100° 1,8 g

2- E_{760} : 100-120° 3 g

3- $E_{1,3}$: 109° 13 g

4- Résidus 3 g

La fraction 1 est constituée de méthanol provenant de la transalcoxylation, souillé d'une trace de chloro-2 éthanol-1.

La chromatographie en phase gazeuse nous permet d'identifier dans la seconde fraction 86% de dioxanne et 12% de méthoxy-2 éthanol-1 provenant de la scission, à côté de traces de chloro-2 éthanol-1.

La formation d'oxyde d'éthylène n'est pas observée.

La fraction 3 est formée essentiellement de chlorure de tributylétain.

Le schéma réactionnel est donc le suivant :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + ClCH_2CH_2OH \rightarrow (C_4H_9)_3SnCl + CH_3OCH_2CH_2OH$$

$$(C_4H_9)_3SnOCH_2CH_2Cl + CH_3OH$$

$$2(C_4H_9)_3SnOCH_2CH_2Cl \longrightarrow 2(C_4H_9)_3SnCl + \text{dioxanne}$$

2- <u>γ halohydrine : chloro-4 butanol-1</u>

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,033 mole	10,7 g
$Cl(CH_2)_4OH$	0,033 mole	3,5 g

Le mélange est placé dans un appareil à distiller.

On recueille les deux fractions suivantes :

1- E_{760} : 60-70° 2 g

2- E_1 : 105° 10,5 g

La première fraction est constituée uniquement d'un mélange en parties égales de méthanol et de tétrahydrofuranne, la seconde de chlorure de tributylétain. Le réarrangement du fragment carboné conduit à un hétérocycle monooxygéné. On ne met pas en évidence la formation de méthoxybutanol.

Les réactions qui interviennent (transalcoxylation suivie de réarrangement) sont les suivantes :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + Cl(CH_2)_4OH \longrightarrow (C_4H_9)_3SnO(CH_2)_4Cl + CH_3OH$$

$$(C_4H_9)_3SnO(CH_2)_4Cl \longrightarrow (C_4H_9)_3SnCl + \text{tétrahydrofuranne}$$

3- <u>β halohydrines</u>

a- <u>Chloro-1 propanol-3</u>

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$ 0,053 mole 17 g

$Cl(CH_2)_3OH$ 0,053 mole 5 g

La distillation permet de recueillir les fractions suivantes :

1- E_{760} : 65° 1,6 g

2- $E_{1,3}$: 130-150° 15 g

3- Résidus

Une deuxième distillation de la fraction 2 avec une colonne plus efficace permet de recueillir 7 g de coeur $E_{0,5}$: 125° (Rdt. : 30%) sur lequel nous avons effectué les déterminations habituelles :

n_D^{20} : 1,4810 d_4^{20} : 1,1626

RM calculé pour $C_{15}H_{33}ClOSn$: 93,67 ; trouvé : 94,04

Analyse $C_{15}H_{33}ClOSn$: Calc.% C 46,99 H 8,61 Sn 31,0 Cl 9,27

Tr. : 47,06 8,59 31,2 STEPANOV 9,2
VOHLARD 0,9

La présence de chlore hydrolysable montre que ce composé est, malgré nos efforts, légèrement impur et contient une faible quantité de chlorure de tributylétain.

La seule réaction qui intervient, est donc la suivante : transalcoxylation sans réarrangement :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + Cl(CH_2)_3OH \longrightarrow (C_4H_9)_3SnO(CH_2)_3Cl + CH_3OH$$

Afin d'obtenir une preuve de la structure du composé isolé, nous avons étudié sa coupure par l'anhydride acétique :

$(C_4H_9)_3SnO(CH_2)_3Cl$	0,010 mole	4 g
$(CH_3CO)_2O$	0,392 mole	4 g

La réaction est très exothermique, après avoir éliminé l'excès d'anhydride sous pression réduite, on procède à la distillation. Celle-ci permet d'isoler 1,2 g d'une fraction ayant les caractéristiques suivantes :

E_{24} : 74° n_D^{20} : 1,4290

Ce composé s'est révélé identique (spectre infrarouge et chromatographie en phase gazeuse) à un échantillon de référence préparé par estérification du chloro-3 propanol-1, au moyen de l'acide acétique :

E_{27} : 78° n_D^{20} : 1,4295

Il s'agit de l'acétate de chloro-3 propyle.

Le composé de départ est donc bien le chloro-3 éthoxy-1 tributylétain. La stabilité de ce composé est surprenante, connaissant l'aptitude de ses homologues à la dégradation. Nous avons examiné les réactions de différentes β halohydrines, afin de généraliser ce résultat et de réaliser la synthèse par cette voie de nouveaux halogénoalcoxyétains dont la possibilité d'existence était jusqu'ici ignorée.

b- Bromo-1 propanol-3

Ce composé a été préparé au laboratoire par action de l'acide bromhydrique aqueux (48%) sur le propanediol 1-3 (114).

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,066 mole	21,4 g
$Br(CH_2)_3OH$	0,066 mole	9,3 g

Il suffit de mélanger les deux réactifs pour provoquer la réaction. On procède ensuite à la distillation :

1- E_{760} : 65-66° 1,5 g

2- E_{760} : 70-80° 0,9 g

3- $E_{1,5}$: 100-145° 20,7 g

4- Résidus 4 g

Les fractions 1 et 2 sont essentiellement constituées de méthanol et de méthoxy-3 propanol-1 (0,3 g). On redistille la fraction 3 et isole 11 g d'une fraction $E_{1,5}$: 142° dont les constantes sont les suivantes :

n_D^{20} : 1,4926 d_4^{20} : 1,2911

RM calculé pour $C_{15}H_{33}BrOSn$: 96,51 ; trouvé : 96,26

Analyse $C_{15}H_{33}BrOSn$: Calc.% : C 42,08 H 7,71 Sn 27,74 Br 18,69

Tr. : 42,16 7,76 28,1

STEPANOV : 18,52

VOHLARD : 0,18

Le dosage par la méthode de Charpentier-Vohlard révèle la présence de 1% de bromure de tributylétain dans ce composé qui est identifié au bromo-3 propoxy-1 tributylétain (Rdt. : 40%).

En conclusion, la réaction essentielle est une transalcoxylation sans réarrangement, accompagnée d'une faible proportion de scission :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + Br(CH_2)_3OH \rightarrow \begin{cases} (C_4H_9)_3SnO(CH_2)_3Br + CH_3OH \\ (C_4H_9)_3SnBr + CH_3O(CH_2)_3OH \end{cases}$$

c- Chloro-3 butanol-1

Cette chlorhydrine a été préparée par coupure à l'acide chlorhydrique du sulfate neutre cyclique du butane diol 1-3 obtenu par action de l'oléum à 47% sur le diol (115).

$(C_4H_9)_3SnOCH$	0,028 mole	9 g
$CH_3CHClCH_2CH_2OH$	0,028 mole	3 g

La réaction est immédiate, la distillation permet de séparer du méthanol (0,8 g) et 8,8 g d'une fraction possèdant les caractéristiques suivantes :

E_1 : 134° n_D^{20} : 1,4775 d_4^{20} : 1,1283

RM calculé pour $C_{16}H_{35}ClOSn$: 98,30 ; trouvé : 98,75

Analyse $C_{16}H_{35}ClOSn$: Calc.% : C 48,36 H 8,81 Sn 29,9 Cl 8,94

Tr. : 48,36 9,15 29,6

STEPANOV : 8,52

Le dosage de la quantité d'halogène directement attaché à l'étain conduit à la valeur de 0,16%. On peut donc considérer ce produit comme pur.

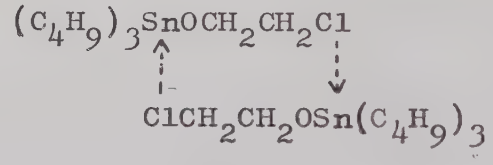
Nous avons donc isolé le chloro-3 butoxy-1 tributylétain avec un rendement de 80%.

La réaction est univoque :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_2CH_2OH \longrightarrow (C_4H_9)_3SnOCH_2CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_3 + CH_3OH$$

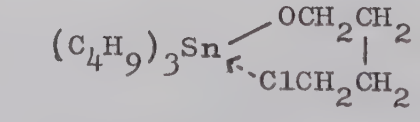
En résumé, la réaction d'une halohydrine avec un alcoxyétain peut conduire à des résultats très différents. On observe cependant que, dans tous les cas, l'intervention de la réaction de scission directe de l'alcoxyétain par l'halogène de l'halohydrine est faible et ne participe que pour une faible part au bilan global de la réaction. La transalcoxylation intervient par contre d'une manière prépondérante, et le comportement de l'halogénoalcoxyétain ainsi formé est variable suivant les cas.

En effet, lorsque l'halogénoalcoxyétain dérive d'une α chlorhydrine, 3 chaînons séparent l'étain de l'halogène: on observe une réaction d'élimination intermoléculaire conduisant à un hétérocycle dioxygéné, suivant :



(chloro-2 éthanol-1)

Par contre, l'élimination est intramoléculaire. Lorsque 5 chaînons sont intercalés, on obtient alors un hétérocycle monooxygéné :



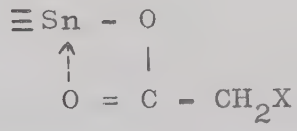
(Chloro-4 butanol-1)

La raison pour laquelle on n'obtient pas d'oxyde de triméthylène dans le cas des β chlorhydrines n'apparaît pas clairement pour l'instant. La formation d'hétérocycle dioxygéné à 8 chaînons est peu probable : un très petit nombre de ces com-

posés, de synthèse difficile, est connu à l'heure actuelle (116). Nous présenterons, en fin d'exposé, une hypothèse tendant à expliquer l'ensemble de ces résultats.

Les halogénoalcoxyétains, dont cette méthode permet l'accès, sont intéressants tant pour leurs possibilités réactionnelles que pour l'étude de leur structure, la liaison SnOC étant influencée par la présence de l'atome d'halogène voisin.

Le problème posé par la réactivité de ces composés est à rapprocher de celui des halogénoesters stanniques (123, 124) dont la stabilité a été interprétée par l'hypothèse de la formation de liaison du type donneur-accepteur entre le carbonyle et l'étain :



ce qui dans ce cas tendrait à assurer la stabilisation de la molécule chlorée.

CHAPITRE IV

REACTIONS DE DERIVES $\alpha\omega$ DIHALOGENES AVEC LES STANNOXANES

Après avoir étudié la réactivité de la liaison Sn-O-C, nous avons envisagé celle du chaînon Sn-O-Sn des stannoxanes. On pouvait attendre en effet, pour ces composés, un comportement réactionnel du même ordre vis-à-vis des réactifs nucléophiles. Nous avons montré, dans ce domaine, que la coupure par les dérivés dihalogénés intervient (113). Du point de vue du mécanisme, il est logique de penser que la réaction débute par la rupture d'un des deux chaînons Sn-O :

$$R_3SnOSnR_3 + X\left[\begin{array}{c}|\\C\\|\end{array}\right]_nX \longrightarrow R_3SnO\left[\begin{array}{c}|\\C\\|\end{array}\right]_nX + R_3SnX$$

Si cette hypothèse s'avère exacte, on doit obtenir, dans un premier stade, un halogénoalcoxyétain du même type que lors des réactions des halohydrines avec les alcoxyétains. Par conséquent, une évolution parallèle des deux schémas réactionnels doit être attendue.

Cependant, la formation de cet intermédiaire halo-

génoalcoxylé est ici beaucoup plus lente que dans le cas des halohydrines (nous avons vu, à ce sujet, que la transalcoxylation est beaucoup plus rapide que la scission), si bien que les réactions secondaires dues aux dérivés dihalogénés et que nous avons signalées dans le cas des réactions de ces composés avec les stannaoxacycloalcanes (cf. page126), vont intervenir avec des rendements importants.

Nous examinerons successivement les réactions de l'oxyde de tributylétain avec les dérivés dibromés suivants :

- dibromo 1-2 éthane,
- dibromo 1-4 butane,
- dibromo 1-5 pentane,
- dibromo 1-3 propane.

1- Dibromo 1-2 éthane

$\left[(C_4H_9)_3Sn\right]_2O$	0,017 mole	10 g
$BrCH_2CH_2Br$	0,053 mole	10 g

Le réfrigérant à reflux de l'appareil dans lequel est effectuée la réaction est relié à un piège plongé dans le mélange acétone-neige carbonique et protégé par une colonne à chlorure de calcium. Après 7 heures de reflux, on recueille dans le piège 1,5 g d'un liquide à bas point d'ébullition. La distillation du mélange réactionnel permet ensuite de séparer les fractions suivantes :

1- E_{760} : 0-130° 3,6 g

2- $E_{0,8}$: 110° 11,4 g

3- Résidus

Etude du produit liquide condensé dans le piège

Ce composé décolore l'eau de brome et sa solution dans le tétrachlorure de carbone présente une bande d'absorption infrarouge très fine à 1595cm^{-1} correspondant à une double liaison éthylénique de fréquence très abaissée : on peut donc penser qu'elle est conjuguée. Nous avons transformé ce produit volatil par addition d'une molécule de brome en un composé plus lourd identifié après extraction au tribromo 1,2,2 éthane.

Le produit de départ est donc du bromure de vinyle. Son spectre infrarouge est identique par ailleurs à celui d'un échantillon pur.

Etude de la fraction 1 :

Cette coupe de distillation se présente sous la forme d'un liquide trouble, et au bout d'un certain temps, des gouttelettes se rassemblent à sa surface. Ce trouble et ces gouttelettes disparaissent par addition de sulfate de sodium, indice de la présence d'eau dans le mélange. Le résidu organique est chromatographié et nous identifions dans le mélange à côté du dibromoéthane en excès, du dioxanne (0,28 g, Rdt. : 38%).

Etude de la fraction 2 :

Elle est constituée de bromure de tributylétain

pur :

n_D^{20} : 1,5052

Br % calculé pour $C_{12}H_{27}BrSn$: 21,6 ; trouvé : 21,4

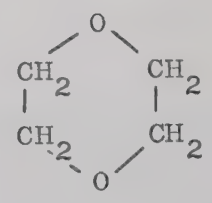
Interprétation des résultats

Le bromure de vinyle provient, comme nous l'avons déja signalé, de la déhydrohalogénation du dibromoéthane :

$$BrCH_2CH_2Br \longrightarrow BrCH=CH_2 + HBr$$

Le dioxanne et le bromure de tributylétain sont formés par dégradation du bromo-2 éthoxy-1 tributylétain intermédiaire :

$$2(C_4H_9)_3SnOCH_2CH_2Br \longrightarrow 2(C_4H_9)_3SnBr +$$

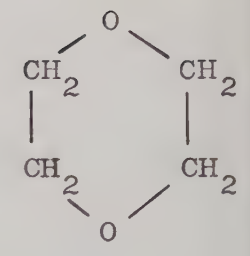


L'eau se forme lors de la réaction de l'acide bromhydrique sur le stannoxane qui conduit au bromure de tributylétain et à l'hydroxyde de tributylétain instable dont la déshydratation renouvelle l'oxyde de tributylétain et fournit l'eau observée. L'ensemble des réactions est le suivant :

$$(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3 + BrCH_2CH_2Br \longrightarrow$$

$$(C_4H_9)_3SnOCH_2CH_2Br + (C_4H_9)_3SnBr$$

$$(C_4H_9)_3SnOCH_2CH_2Br \longrightarrow (C_4H_9)_3SnBr + \frac{1}{2}$$



$$BrCH_2CH_2Br \longrightarrow BrCH{=}CH_2 + HBr$$

$$(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3 + HBr \longrightarrow (C_4H_9)_3SnBr + (C_4H_9)_3SnOH$$

$$(C_4H_9)_3SnOH \longrightarrow \frac{1}{2}(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3 + \frac{1}{2}H_2O$$

On pourrait également attendre du bromo-2 éthanol-1 par action de l'acide bromhydrique ou de l'eau sur le bromoéthoxytributylétain intermédiaire. L'absence d'un tel composé confirme l'instabilité de cet alcoxyétain qui se dégrade avant de pouvoir réagir. On retrouve donc ici les conclusions que nous avons apportées lors de l'étude de l'action du chloro-2 éthanol-1 sur le méthoxytributylétain. On peut penser, par ailleurs, que la déhydrohalogénation observée est favorisée par le caractère basique du stannoxane.

2- Dibromo-1-4 butane

$(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3$	0,033 mole	20 g
$Br(CH_2)_4Br$	0,069 mole	15 g

Comme dans le cas précédent, on utilise des pièges refroidis pour capter les vapeurs de produits à bas point d'ébullition. Cependant, au bout de sept heures de chauffage, aucune condensation n'est observée. On procède alors à la distillation fractionnée du mélange.

1- E_{760} : 60-65° 0,9 g

2- E_{30} : 90-110° 1,5 g

3- E_3 : 130° 16,9 g

4- Résidus 2 g

La première fraction est identifiée à du tétrahydrofuranne par son spectre infrarouge et par chromatographie en phase gazeuse.

Cette dernière technique révèle cependant la présence de trois autres produits en quantité faible (le T.H.F. intervenant pour plus de 85%) et qui n'ont pu être identifiés.

La seconde fraction est formée du dibromobutane en excès et la troisième de bromure de tributylétain (Br % : calculé : 21,6 ; trouvé : 21,1).

La réaction conduit donc en majorité au tétrahydrofuranne, selon :

$$(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3 + Br(CH_2)_4Br \longrightarrow (C_4H_9)_3SnO(CH_2)_4Br + (C_4H_9)_3SnBr$$

$$(C_4H_9)_3SnO(CH_2)_4Br \longrightarrow (C_4H_9)_3SnBr + \text{tétrahydrofuranne}$$

Ce résultat est conforme, ici encore, à celui obtenu dans le cas du chloro-4 butanol-1 et du méthoxytributylétain.

3- Dibromo-1-5 pentane

$(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3$	0,020 mole	12 g
$Br(CH_2)_5Br$	0,044 mole	10 g

On porte au reflux durant 14 heures, puis on procède à la distillation :

1- E_{760} : 85-90° 0,6 g

2- E_{10} : 95-100° 5 g

3- $E_{1,5}$: 118° 10 g

4- Résidus 4 g

La fraction de tête est formée de tétrahydropyranne pur ainsi que le montrent la chromatographie en phase gazeuse et la spectrographie infrarouge.

La seconde fraction contient le dibromopentane en excès et la troisième le bromure de tributylétain. Nous n'avons pas observé ici de réactions parasites. Les seules réactions intervenant sont les suivantes :

$$(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3 + Br(CH_2)_5Br \longrightarrow (C_4H_9)_3SnO(CH_2)_5Br + (C_4H_9)_3SnBr$$

$$(C_4H_9)_3SnO(CH_2)_5Br \longrightarrow (C_4H_9)_3SnBr + \text{tétrahydropyranne}$$

4- Dibromo-1-3 propane

La réaction est extrêmement complexe. Contrairement aux cas précédents, les fractions recueillies par distillation sont formées d'un mélange inséparable de produits très divers. Nous allons donner le processus expérimental de l'une des nombreuses expériences que nous avons effectuées :

$(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3$	0,034 mole	80 g
$Br(CH_2)_3Br$	0,277 mole	56 g

On place le mélange au reflux durant 6 heures, puis on distille :

1- E_{760} :	60-100°	1,6 g
2- E_{30} :	65-90°	28,4 g
3- E_2 :	90-100°	4 g
4- E_2 :	120°	93 g

L'analyse chromatographique des différentes fractions est effectuée et certaines attributions sont faites à partir d'échantillons de produits purs préparés par ailleurs.

Fraction 1

- alcool allylique
- bromure d'allyle
- éther diallylique

Fraction 2

- dibromopropane

- bromo-3 propanol-1

Fraction 3 :

- éther di(bromo-3 propylique)

Bien des constituants du mélange n'ont pu être identifiés, ce qui montre la complexité d'une telle réaction due à la très grande réactivité des composés formés. Nous avons vu que le bromopropoxytributylétain est stable, il apparaît donc dans le milieu et réagit au même titre que le stannoxane. De plus le dibromopropane se débromhydrate au contact du stannoxane, conduisant au bromure d'allyle et à l'acide bromhydrique, donc à de l'eau. Nous observons l'enchevêtrement d'une foule de réactions, dont nous donnons ci-dessous une liste, limitée aux réactions principales que nous avons observées :

$$(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3 + Br(CH_2)_3Br \longrightarrow (C_4H_9)_3SnO(CH_2)_3Br + (C_4H_9)_3SnBr$$

$$Br(CH_2)_3Br \longrightarrow BrCH_2CH=CH_2 + HBr$$

$$(C_4H_9)_3SnO(CH_2)_3Br + Br(CH_2)_3Br \longrightarrow Br(CH_2)_3O(CH_2)_3Br + (C_4H_9)_3SnBr$$

$$(C_4H_9)_3SnO(CH_2)_3Br + HBr \longrightarrow Br(CH_2)_3OH + (C_4H_9)_3SnBr$$

$$(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3 + HBr \longrightarrow (C_4H_9)_3SnBr + (C_4H_9)_3SnOH$$

$$(C_4H_9)_3SnOH \longrightarrow \tfrac{1}{2}(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3 + \tfrac{1}{2}H_2O$$

$$(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3 + BrCH_2CH=CH_2 \longrightarrow (C_4H_9)_3SnBr + (C_4H_9)_3SnOCH_2CH=CH_2$$

$$(C_4H_9)_3SnOCH_2CH=CH_2 + \frac{1}{2} H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3 + CH_2=CHCH_2OH$$

$$(C_4H_9)_3SnOCH_2CH=CH_2 + BrCH_2CH=CH_2 \longrightarrow (C_4H_9)_3SnBr + (CH_2=CHCH_2)_2O$$

5- Commentaires et conclusions

Ces résultats confirment à la fois le mécanisme initial que nous avons proposé et celui de l'action des halohydrines.

Les réactions des stannoxanes sur les dihalogénures d'une part et des alcoxyétains sur les halohydrines d'autre part suivent un cours parallèle : dans les deux cas, on observe la formation d'un halogénoalcoxyétain.

Si l'halogénoalcoxyétain est instable, il subit soit une dégradation intermoléculaire soit une dégradation intramoléculaire.

Si l'halogénoalcoxyétain est stable, un grand nombre de réactions se produisent dans le cas du stannoxane : aucun bilan réactionnel ne peut être donné avec précision.

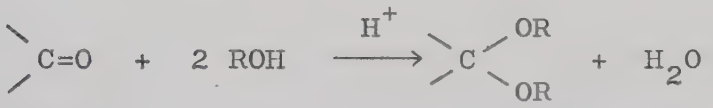
L'ensemble de ces résultats met en évidence la grande réactivité de la liaison Sn-O, susceptible de conduire à de nombreux types de réactions de scission. Elle se rapproche beaucoup plus de la liaison métal-oxygène que ses homologues de la colonne IV_B et le fait qu'elle puisse conduire à des réactions du type Wiliamson avec les dérivés halogénés organiques le confirme.

TROISIEME PARTIE

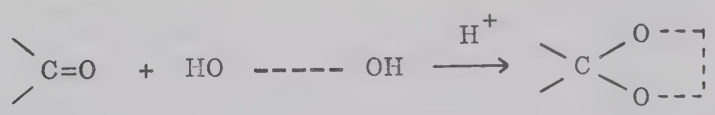
SYNTHESE ET STRUCTURE DE STANNA- ET SILA-OXACYCLOALCANES

HISTORIQUE ET RESULTATS ANTERIEURS

La réaction d'un carbonyle, cétonique ou aldéhyque, avec un alcool conduit à la formation d'un acétal :



Mais lorsque les deux hydroxyles nécessaires à cette réaction sont portés par une même molécule, on peut alors observer la formation de cétals cycliques à 5, 6, chainons etc... selon la nature du diol réagissant (132, 133)



De l'ensemble des cas envisagés, se dégagent les remarques suivantes :

- la formation de dérivés cycliques monomères n'est pas toujours quantitative, et on observe parfois au contraire, la formation de polymères à longues chaines ;

- les dérivés à six chainons se forment plus facilement que ceux à cinq chainons (130) ;

- dans certaines conditions et en présence de cataly-

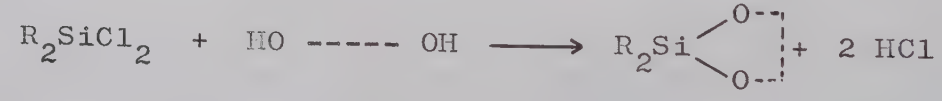
seurs, il est possible de passer du polymère au monomère cyclique (131). Nous verrons plus loin l'importance de cette remarque ;

- les importants travaux de BOESEKEN et de ses collaborateurs, au sujet des "combinaisons acétoniques" des diols (163, 164) ont montré que la coplanéité des hydroxyles est nécessaire pour que de telles cyclisations aient lieu.

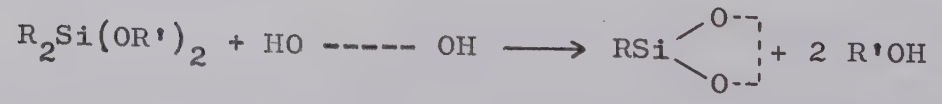
Il en est de même dans le cas des complexes des diols avec l'acide borique (167) : si les hydroxyles sont coplanaires, on observe la formation d'un pont entre les deux oxygènes au moyen d'un atome de bore ; s'ils ne le sont pas, seuls des polymères sont isolés (168).

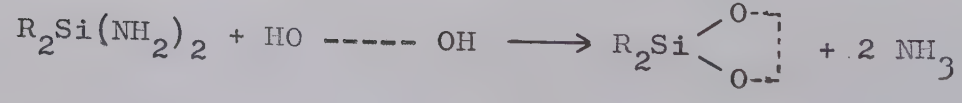
L'ensemble de ces remarques a permis d'aborder l'étude conformationnelle en série cyclanique (165, 166).

Des études similaires peuvent être envisagées en chimie organométallique. En série siliciée, des composés homologues aux cétals cycliques peuvent être obtenus, mais par des voies différentes. On utilise dans tous les cas la réaction d'un diol avec une molécule siliciée gem-disubstituée : il s'agit le plus souvent d'une élimination d'acide chlorhydrique entre un dichlorosilane et un diol, en présence de base tertiaire.

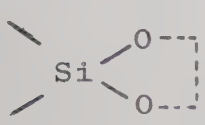


D'autres méthodes peuvent également être utilisées, et nous en donnons ci-dessous deux exemples :

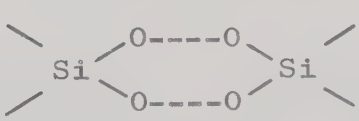




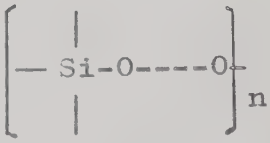
KRIEBLE et BURKHARD (134), les premiers, ont effectué une étude systématique de la condensation du diméthyldichlorosilane ou du diméthyldiméthoxysilane avec différents diols. Selon les cas, ils obtiennent des monomères (I), des dimères (II), voire des polymères (III) :



I



II



III

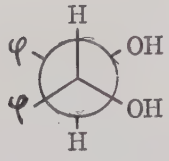
Depuis, divers auteurs (135 à 145) ont signalé des résultats identiques. Un certain nombre d'entre eux et en particulier, STAUDINGER et HAHN (135) isolent des polymères (tétramères ou octamères). Cependant, aucune relation n'avait été établie entre la structure du diol et la nature du dérivé silicié d'une part, et celle de l'acétal silicié de condensation d'autre part. Les premiers, CALAS et NICOU (144) étudiant les réactions des diols α avec le diméthyldichlorosilane et le méthyldichlorosilane, ont proposé une série de règles de prévision des structures, essentiellement basées sur la considération des effets stériques, que nous reproduisons ci-dessous :

"- Lorsque le produit de condensation monomère est pentagonal, l'hétérocycle est certainement tendu. Il se forme alors le dimère de conformation gauche non tendu.

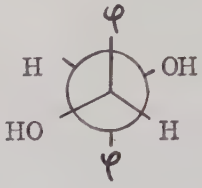
- Cependant, la formation du dimère peut être stériquement empêchée par interférence des substituants des carbones fonctionnels et de ceux liés au silicium, c'est alors le monomère qui se forme."

Ces deux hypothèses permettent de justifier les structures observées dans de nombreux cas. Cependant un peu plus

tard, CALAS, BOUCHILLOUX et VALADE (145) étudiant les hydrobenzoïnes érythro et thréo, montrent que l'une des formes (iso) conduit au monomère, l'autre (méso) au dimère.



isohydrobenzoïne

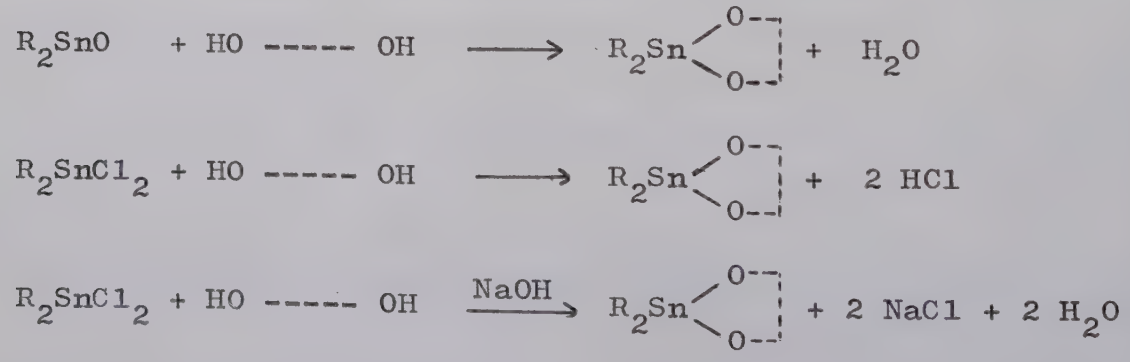


mésohydrobenzoïne

Les substituants des carbones fonctionnels sont ici identiques et ces auteurs constatent que la détermination de la structure finale du produit de condensation, dépend nécessairement du facteur de conformation.

En série organostannique, peu d'études ont été consacrées aux isologues de ces composés. En effet, si quelques stannaoxacycloalcanes étaient connus (147 à 149), leur utilisation à des fins industrielles (stabilisants du chlorure de polyvinyle) n'avait entraîné aucune étude de structure. Seul, un dimère est décrit (146) : le dérivé de condensation de l'éthylène glycol avec le dichlorure de dibutylétain.

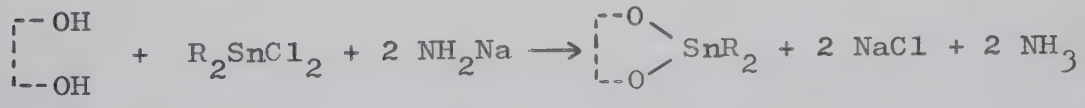
Les différentes méthodes de préparation utilisées sont les suivantes :



Notons au passage l'analogie formelle de la première réaction avec celle conduisant à la formation des acétals cycliques carbonés. L'oxyde de dialkylétain qui n'existe que sous forme polymérisée, réagit ici comme un véritable cétone.

Nous constatons que chacune de ces méthodes présente l'inconvénient d'être basée sur un déplacement d'équilibre faisant intervenir dans le milieu des molécules extrêmement réactives vis à vis des alcoxyétains formés. En effet, et contrairement à la série siliciée, il n'est pas possible de capter l'acide chlorhydrique formé sous forme de chlorhydrate (dans le cas particulier des réactions conduisant à l'élimination de cet hydracide), les accepteurs couramment utilisés (les amines tertiaires par exemple) donnant, avant toute réaction, des complexes stables avec les dihalogénures stanniques. Les réactions sont difficiles et peuvent conduire quelquefois à des réactions non quantitatives, donc à des mélanges de produits.

Récemment, certaines améliorations ont pu être apportées. Elles consistent en l'utilisation d'amidure de sodium qui joue à la fois le rôle de réactif et d'accepteur d'hydracide (169).



Le problème de la synthèse et de la structure de ces composés a été soulevé par plusieurs équipes de chercheurs : simultanément MEHROTRA et GUPTA (104) et nous-mêmes (151), et tout récemment CONSIDINE (186).

Pour notre part, nous avons effectué l'étude systématique des stannaoxacycloalcanes et comparé les séries stannique et siliciée après avoir complété l'étude des silaoxacyclo-

alcanes.

- Nous exposerons la mise au point que nous avons réalisée d'une méthode de préparation plus aisée que les précédentes et conduisant à des produits très purs.

- Nous verrons que selon le diol utilisé, il est possible d'observer la formation de monomères ou de dimères : nous tenterons de donner une règle permettant de prévoir la structure du dérivé cyclique obtenu en fonction des produits lui ayant donné naissance.

- Nous étendrons ensuite nos résultats à la série siliciée afin d'établir un parallèle entre les deux séries.

CHAPITRE I

STANNAOXACYCLOALCANES : SYNTHESE ET STRUCTURE

La réaction de transalcoxylation (150) nous a fourni une méthode permettant d'obtenir des produits très purs en vue de leur étude structurale ultérieure. Nous l'avons mise en oeuvre essentiellement avec le diméthoxydibutylétain (151). Elle conduit avec des rendements quantitatifs à des hétérocycles à l'exclusion de tout enchainement linéaire :

$$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2 + HO \text{ ---- } OH \longrightarrow (C_4H_9)_2Sn\begin{matrix}O\text{---}\\ \\ O\text{---}\end{matrix} + 2\ CH_3OH$$

Nous n'avons jamais isolé de polymère de degré supérieur à deux.

D'après les résultats obtenus en série siliciée, nous pouvions attendre des structures différentes en fonction de l'éloignement des deux hydroxyles et du degré de substitution des carbones fonctionnels. Nous avons donc étudié une série de diols $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, faisant varier progressivement l'encombrement stérique à l'intérieur de chaque groupe. Notre étude sera divisée de la façon suivante :

A 1- Condensation avec les diols α

2- Condensation avec les diols β

3- Condensation avec les diols γ et δ

B 1- Etude particulière des dérivés des diols β

2- Structure des dimères

3- Essai d'interprétation purement géométrique

Conclusion

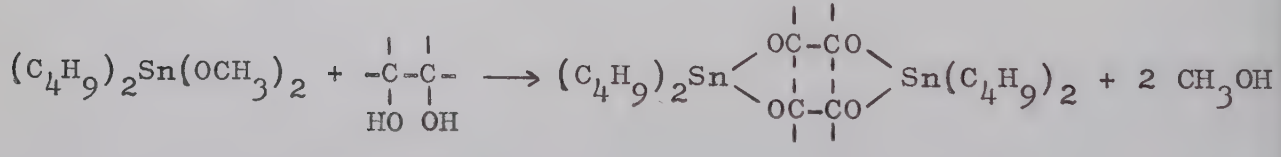
A- SYNTHESE DES STANNAOXACYCLOALCANES

1- Condensation avec les diols α

Nous avons choisi les diols suivants :

- éthanediol-1,2
- propanediol-1,2
- butanediol-2,3
- diméthyl-2,3 butane diol-2,3 (pinacol)

La condensation avec le diméthoxydibutylétain nous a conduit à des composés tous dimères :



a- Ethanediol-1,2

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,034 mole	10 g
$HOCH_2CH_2OH$	0,034 mole	2,1 g

L'alcoxyétain est dissous dans un erlenmeyer avec 70 cm^3 d'éther, le diol dans 20 cm^3 de tétrahydrofuranne (il est insoluble dans l'éther). Le mélange effectué, on observe la formation d'un abondant précipité blanc. Il est lavé, séché et traité sous vide pour éliminer les dernières traces de solvant. On obtient ainsi 9 g de cristaux possédant les caractéristiques suivantes :

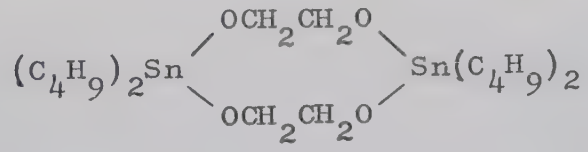
F : 215-220°

Masse moléculaire (ébulliométrie dans le benzène)

calculé pour $C_{10}H_{22}O_2Sn$	292,7
calculé pour $C_{20}H_{44}O_4Sn_2$	585,4
trouvé	594

Analyse $C_{10}H_{22}O_2Sn$:	Calc.% :	C 40,99	H 7,51	Sn 40,6
	Tr. :	40,77	7,67	39,6

Le composé obtenu est donc le tétrabutyldistanna-1,6 tétraoxa-2,5,7,10 cyclodécane (Rdt. : 91%).



b- <u>Propanediol-1,2</u>

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,034 mole	10 g
$CH_3CHOHCH_2OH$	0,034 mole	2,6 g

La réaction est effectuée comme précédemment. On

sépare ainsi 9,1 g de cristaux ayant précipités de la solution.

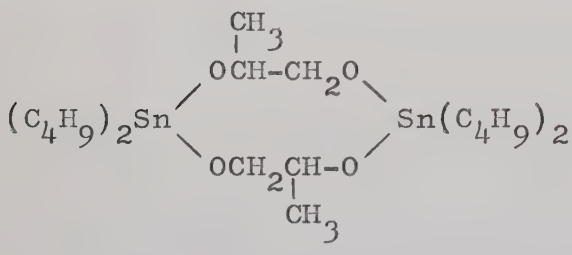
F : 185°

Masse moléculaire (ébulliométrie dans le benzène)

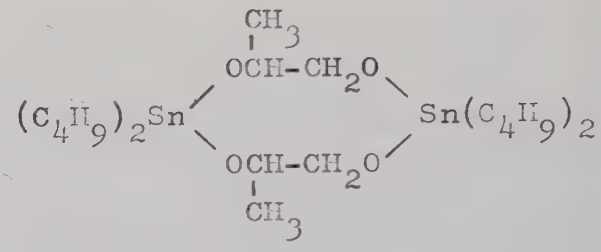
calculé pour $C_{11}H_{24}O_2Sn$	306,8
calculé pour $C_{22}H_{48}O_4Sn$	613,6
trouvé	627

Analyse $C_{11}H_{24}O_2Sn$:				
Calc.% :	C 42,99	H 7,81	Sn 38,76
Tr. :	42,88	7,65	38,41

Nous avons donc isolé le tétrabutyldistanna-1,6 tétraoxa-2,5,7,10 diméthyl-3,8 (ou -3,9) cyclodécane (Rdt.: 88%)



ou



Nous n'avons pas tenté de déterminer la position exacte des groupes méthyles et, par la suite, dans des cas identiques, nous représenterons conventionnellement la forme symétrique.

c- Butanediol-2,3

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,051 mole	15 g
$CH_3CHOHCHOHCH_3$	0,051 mole	4,6 g

Le mélange est effectué dans l'éther anhydre qui est éliminé sous vide après réaction, en même temps que le méthanol formé. Il reste une masse blanche amorphe qui est reprise par le mélange éther-tétrahydrofuranne. On obtient ainsi 12,5 g

de cristaux possédant les caractéristiques suivantes :

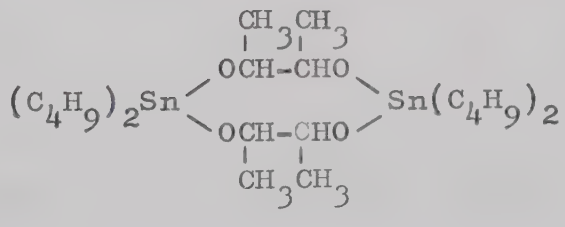
F : 119°

Masse moléculaire (cryométrie dans le benzène)

calculé pour $C_{12}H_{26}O_2Sn$	320,7
calculé pour $C_{24}H_{52}O_4Sn$	641,4
trouvé	641

Analyse $C_{12}H_{26}O_2Sn$: Calc.% :	C 44,90	H 8,10	Sn 36,96
Tr. :	44,50	8,03	37,37

Nous sommes en présence du tétrabutyldistanna-1,6 tétraoxa-2,5,7,10 tétraméthyl-3,4,8,9 cyclodécane (Rdt.: 77%).



d- Diméthyl-2,3 butanediol-2,3 (pinacol)

Ce diol a été préparé selon la méthode de R.ADAMS et F.W.ADAMS (171) par condensation pinacolique de l'acétone en présence de magnésium.

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,051 mole	15 g
$(CH_3)_2COHCOH(CH_3)_2$	0,051 mole	6 g

Comme dans le cas précédent, on effectue la réac-

tion dans l'éther (100 cm^3 au total). Celui-ci est éliminé ; le résidu étant liquide, nous avons procédé à sa distillation. La majeure partie distille puis se prend en masse dans le récepteur. On obtient ainsi 10,8 g de cristaux :

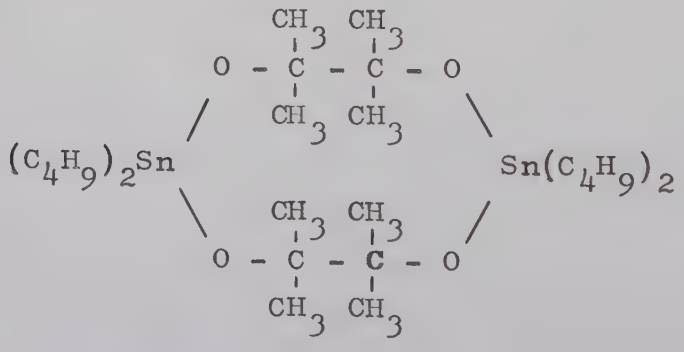
E_1 : 185° F : 45°

Masse moléculaire (cryométrie dans le benzène)

calculé pour $C_{14}H_{30}O_2Sn$	348,7
calculé pour $C_{28}H_{60}O_4Sn_2$	697,4
trouvé	671

Analyse $C_{14}H_{30}O_2Sn$:	Calc.% :	C 48,18	H 8,60	Sn 34,04
	Tr. :	47,15	8,87	33,94

Nous identifions donc ce produit au tétrabutyldistanna-1,6 tétraoxa-2,5,7,10 octaméthyl-3,3,4,4,8,8,9,9 cyclodécane (Rdt.: 66%).



e- Commentaires

Les caractéristiques des différents produits obtenus sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Diol de départ	F°C	Masse moléculaire		
		Trouvé	Calculé	
			monomère	dimère
Ethanediol-1,2	215-220	594	292,7	585,4
Propanediol-1,2	185	627	306,7	613,4
Butanediol-2,3	119	641	320,7	641,4
Pinacol	45 $E_{0,4}$: 195°	671	348,7	697,4

Nous constatons que dans tous les cas, contrairement à la série siliciée, nous isolons des dimères. Le comportement est donc différent dans les deux séries, ce qui n'est pas surprenant du fait de la différence de taille des deux atomes. Nous reviendrons plus bas sur ce problème.

2- Condensation avec les diols β

Dans cette série, nous avons étudié les diols suivants :

- propanediol-1,3
- butanediol-1,3
- pentanediol-2,4
- méthyl-2 pentanediol-2,4
- diméthyl-2,4 pentanediol-2,4

a- Propanediol-1,3

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,068 mole	20 g
$HO(CH_2)_3OH$	0,068 mole	5,1 g

L'alcoxyétain est placé en solution dans 100 cm^3 d'éther, le diol dans 50 cm^3 de tétrahydrofuranne. On élimine, après addition, les solvants et le méthanol sous pression réduite, puis on procède à la distillation de la masse cristallisée résiduelle (20,3 g). Le composé isolé, très stable, possède un point d'ébullition très élevé, puis cristallise dans le récepteur. On peut également l'obtenir en le laissant cristalliser de la solution initiale.

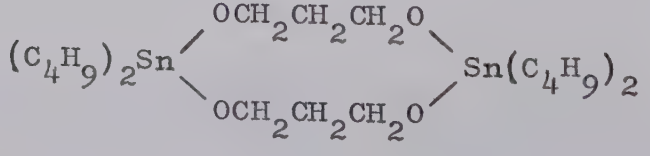
$E_{1,5}$: 200° F : 86°

Masse moléculaire (ébulliométrie dans le benzène)

calculé pour $C_{11}H_{24}O_2Sn$	306,7
calculé pour $C_{22}H_{48}O_4Sn_2$	613,4
trouvé	630

Analyse $C_{11}H_{24}O_2Sn$:				
Calc.% :	C 42,99	H 7,81	Sn 38,76
Tr. :	42,97	8,02	39,30

Nous sommes donc, de nouveau, en présence du dimère : tétrabutyldistanna-1,7 tétraoxa-2,6,8,12 cyclododécane (Rdt : 97%).



b- Butanediol-1,3

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,05 mole	15 g
$CH_3CHOHCH_2CH_2OH$	0,05 mole	4,7 g

Le mélange est effectué dans un appareil à distiller, puis après avoir chassé le méthanol, la distillation sous pression réduite permet d'isoler une fraction qui cristallise dans le récepteur et possède les caractéristiques suivantes :

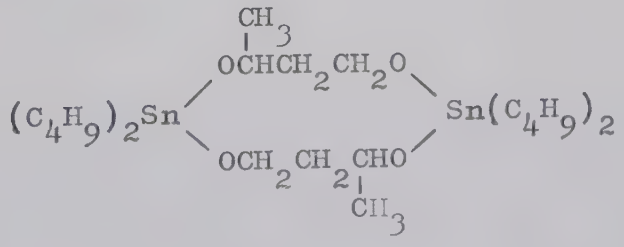
$E_{1,5}$: 185° F : 134°

Masse moléculaire (ébulliométrie dans le benzène)

calculé pour $C_{12}H_{26}O_2Sn$	320,7
calculé pour $C_{24}H_{52}O_4Sn_2$	641,4
trouvé	660

Analyse $C_{12}H_{26}O_2Sn$:	Calc.% :	C 44,90	H 8,11	Sn 37,01
	Tr. :	44,70	8,35	36,44

Nous avons donc obtenu le dimère : tétrabutyldistanna-1,7 tétraoxa-2,6,8,12 diméthyl-3,9 (ou -3,11) cyclododécane (Rdt.: 76%).



c- Pentanediol-2,4

Ce diol a été préparé par deux méthodes : réduction de l'acétylacétone par l'hydrure de lithium et d'aluminium et addition de bromure de méthylmagnésium à l'aldol provenant de la condensation de l'aldéhyde éthylique en milieu basique.

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,028 mole	8,5 g
$CH_3CHOHCH_2CHOHCH_3$	0,028 mole	3 g

La réaction est effectuée directement dans l'appareil à distiller. On élimine en tête le méthanol, puis sous pression réduite, une fraction distille et cristallise dans le récepteur. On obtient ainsi 8,3 g de cristaux.

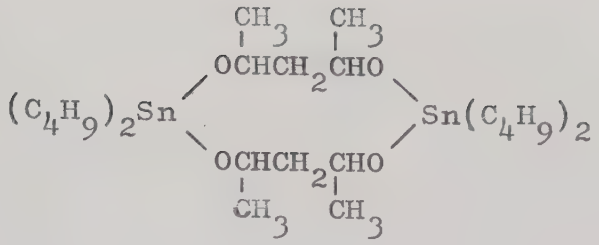
$E_{0,7}$: 159° F : 155°

Masse moléculaire (cryométrie dans le benzène)

calculé pour $C_{13}H_{28}O_2Sn$	334,7
calculé pour $C_{26}H_{56}O_4Sn_2$	669,4
trouvé	658

Analyse $C_{13}H_{28}O_2Sn$:		C	H	Sn
	Calc.% :	46,56	8,36	35,46
	Tr. :	46,20	8,65	35,57

Nous avons donc obtenu le dimère : tétrabutyldistanna-1,7 tétraoxa-2,6,8,12 tétraméthyl-3,5,9,11 cyclododécane (Rdt.: 85%).



d- Méthyl-2 pentanediol-2,4

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,034 mole	10 g
$(CH_3)_2COHCH_2CHOHCH_3$	0,034 mole	4 g

On opère selon la technique précédente. Cependant, contrairement aux autres dérivés de condensation, le produit demeure un certain temps en surfusion dans le récepteur, avant de cristalliser.

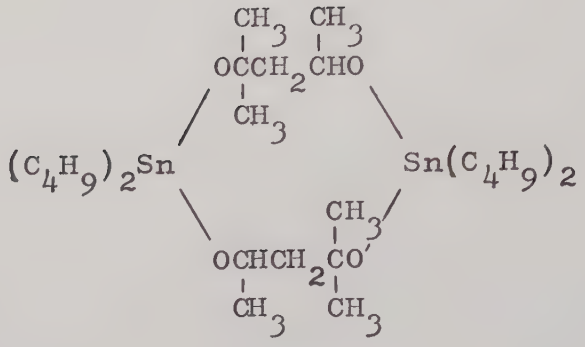
$E_{1,5}$: 143° F : 70°

Masse moléculaire (cryométrie dans le benzène)

calculé pour $C_{14}H_{30}O_2Sn$	348,7
calculé pour $C_{28}H_{60}O_4Sn_2$	697,4
trouvé	705

Analyse $C_{14}H_{30}O_2Sn$:	Calc.% :	C 48,18	H 8,60	Sn 34,04
	Tr. :	47,94	8,67	34,14

Les cristaux sont donc constitués du dimère : tétrabutyldistanna-1,7 tétraoxa-2,6,8,12 hexaméthyl-3,3,5,9,9,11 (ou -3,3,5,9,11,11) cyclododécane (Rdt.: 72%)



e- Diméthyl-2,4 pentanediol-2,4

Ce diol a été préparé par action du bromure de méthylmagnésium sur le cétol provenant de la condensation de l'acétone en milieu basique.

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,051	mole	15 g
$(CH_3)_2COHCH_2COH(CH_3)_2$	0,050	mole	6,6 g

La réaction est conduite selon la technique générale de transalcoxylation. Elle conduit à isoler 10 g d'un composé qui donne lieu à une surfusion beaucoup plus longue encore que dans le cas précédent.

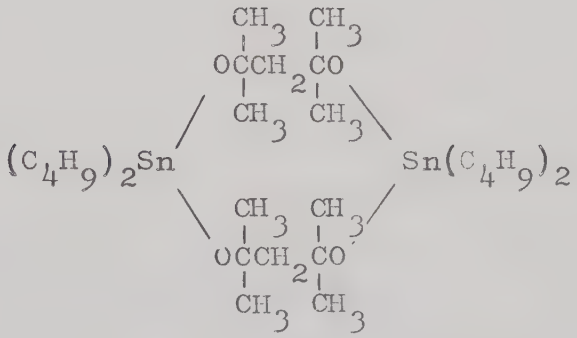
$E_{0,9}$: 120° F : 70°

Masse moléculaire (cryométrie dans le benzène)

calculé pour $C_{15}H_{32}O_2Sn$	362,7
calculé pour $C_{30}H_{64}O_4Sn_2$	725,4
trouvé	738

Analyse $C_{15}H_{32}O_2Sn$:	Calc.% :	C 49,58	H 8,81	Sn 31,72
	Tr. :	49,26	9,20	32,41

Nous avons donc encore le dimère : tétrabutyldistanna-1,7 tétraoxa-2,6,8,12 octaméthyl-3,3,5,5,9,9,11,11 cyclododécane (Rdt.: 54%).



f- Commentaires

Nous avons résumé dans le tableau ci-dessous les principales caractéristiques des différents produits de condensation obtenus.

Diol de départ	F°C	Eb°C/mm	Masse moléculaire		
			trouvé	calculé	
				monomère	dimère
Propanediol-1,3	88	200/1,5	630	306,7	613,4
Butanediol-1,3	134	185/1,5	660	320,7	641,4
Pentanediol-2,4	155	159/0,7	658	334,7	669,4
Méthyl-2 pentanediol-2,4	80	143/1,5	704	348,7	697,4
Diméthyl-2,4 pentanediol-2,4	70	119/0,8	738	362,7	725,4

3- Condensation avec les diols γ et δ

Dans tous les cas, le composé obtenu est un liquide visqueux extrêmement sensible à la moindre trace d'humidité. Sa manipulation est très délicate, la caractérisation quasi impossible. Cependant, dans le cas du butanediol-1,4, nous avons réussi, en opérant constamment en atmosphère d'hélium, à obtenir une valeur de la masse moléculaire.

De la manière habituelle, nous avons mis à réagir :

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,051 mole	15 g
$HO(CH_2)_4OH$	0,051 mole	4,6 g

La distillation permet d'obtenir :

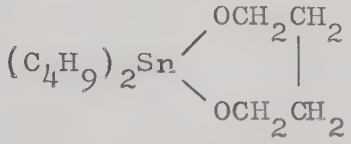
E_{760} : 65°	2 g
$E_{0,2}$: 100-160°	3 g
$E_{0,2}$: 160°	13 g

Afin d'effectuer la mesure, nous avons recueilli directement quelques gouttes de cette fraction dans une fiole à vide tarée. La solution dans le benzène est effectuée en atmosphère d'hélium, de même que la cryométrie. Les résultats sont les suivants :

Masse moléculaire :

calculé pour $C_{12}H_{26}O_2Sn$	320,7
calculé pour $C_{24}H_{52}O_4Sn_2$	641,4
trouvé	270

Cette mesure est entachée d'erreur, le liquide s'hydrolysant en surface, malgré nos précautions. Toutefois, elle nous permet d'affirmer que nous sommes en présence d'un monomère : le dibutylstanna-1 dioxa-2,6 cycloheptane.



B- STRUCTURE DES HETEROCYCLES ISOLES

1- Cas particulier des dérivés des diols β

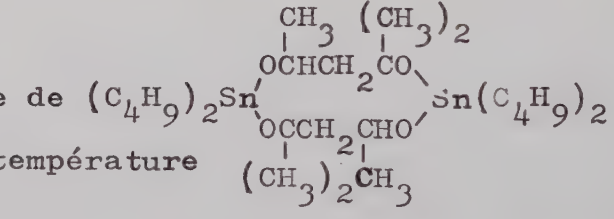
Si l'on considère l'ensemble des résultats obtenus avec les diols 1-3, on constate une diminution très nette du point d'ébullition des produits de condensation, en raison inverse de l'augmentation de leur masse moléculaire, au point que les deux derniers distillent à des températures égales ou inférieures à celle du diméthoxydibutylétain. On peut dès lors se demander si, au cours de la distillation, l'hétérocycle ne se transforme pas en monomère en phase vapeur (ce qui expliquerait son point d'ébullition), pour revenir ensuite, plus ou moins rapidement, à l'état de dimère sous la forme duquel on l'isole. Cette dernière remarque remet en cause la signification du point de fusion des cristaux : il peut en effet correspondre soit à la fusion propre des cristaux, soit à la température de passage d'une forme dimère solide à une forme monomère liquide.

L'étude du comportement des cristaux est en faveur de la seconde hypothèse. On observe en effet, que leur fusion est pâteuse et leur hydrolyse instantanée dès liquéfaction.

Afin de vérifier ces modifications de structure, nous nous sommes livré à une série d'expériences : nous avons porté des échantillons de cristaux du dimère de condensation du méthyl-2 pentanediol-2,4 à 70°, 80°, 150° et ajouté, à ces températures, une quantité calculée de benzène, puis déterminé la masse moléculaire à partir des solutions ainsi obtenues. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous

T°C	C	M
25	0,0076	705
70	0,00953	640
80	0,0112	509
150	0,0112	430

M monomère : 349
M dimère : 698

Masse moléculaire de 

Influence de la température

et reportés sur un graphique comportant en ordonnée les masses moléculaires et en abscisse les pourcentages respectifs en monomère et en dimère (figure 12).

Dans le cas du diméthyl-2,4 pentanediol-2,4 il en va de même. Le dimère fondu a un poids moléculaire de 403, alors que la même mesure effectuée avec des cristaux pris à température ordinaire, conduit à une masse de 738.

Nous voyons donc que l'élévation de température permet le passage progressif de la forme dimère à la forme monomère. Nous pouvons donc penser que, dans certains cas, un équilibre régi par la température, intervient :

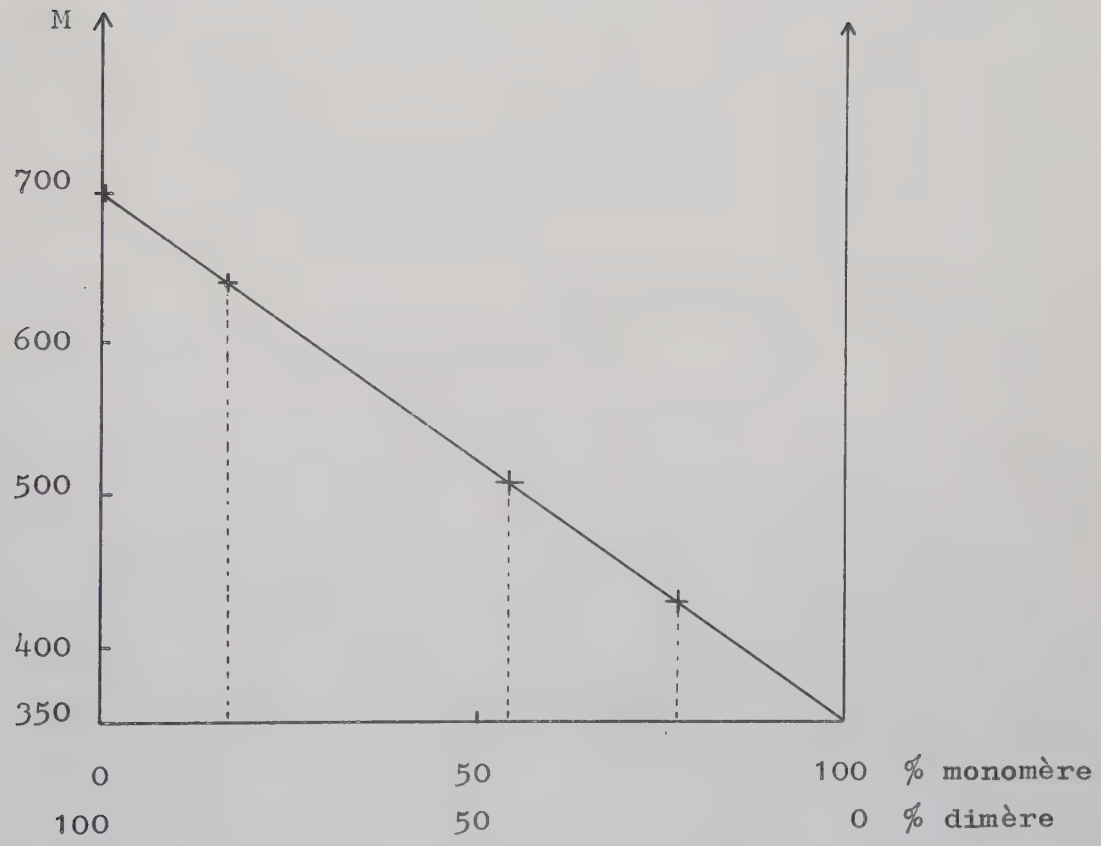
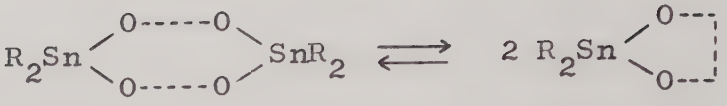


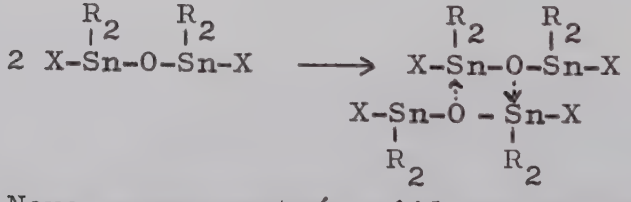
Figure 12



Signalons que des constatations du même ordre avaient été faites en série siliciée (142,129). On peut conclure que de tels phénomènes interviennent principalement lorsqu'au moins un des carbones fonctionnels est tertiaire ou bien lorsqu'il est substitué par des groupes encombrants, la structure paraissant ici liée à l'encombrement stérique.

2- Structure des dimères

Le fait que l'on puisse passer aussi facilement de la forme dimère à la forme monomère, permet de poser le problème de la nature des liaisons dans le dimère : leur facilité de rupture par simple effet thermique paraît compatible avec une liaison faible. L'hypothèse de l'existence de liaisons par coordination peut alors être envisagée. Il est en effet bien connu que les liaisons Sn-O sont particulièrement aptes à former des associations (172) : certains stannoxanes sont des dimères (173) :



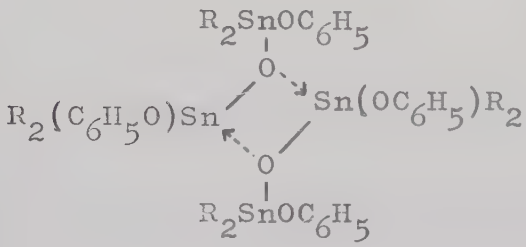
Nous avons montré qu'il en est de même pour le diméthoxydibutylétain (187) (cf. p.116).

Des observations identiques ont été également effectuées dans le cas de l'hydrolyse de certains dihalogénures et dicarboxylates d'étain (174,175).

$$R_2SnX_2 \xrightarrow{OH^-} R_4Sn_2X_2O \xrightarrow{OH^-} R_4Sn_2X(OH)O \xrightarrow{OH^-} R_2SnO$$

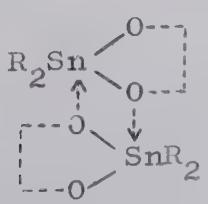
Tous les intermédiaires de ces réactions ont été trouvés associés, l'étain ayant la coordinance 5 dans tous les cas (176).

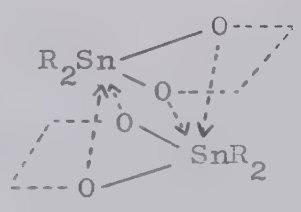
Ce type de liaison joue également un rôle dans les réactions des oxydes de dialkylétains avec des composés comportant un hydrogène actif. D'une manière générale, la réaction va à son terme, au bidérivé, alors que, avec le phénol, on s'arrête au distannoxane associé (177) :



L'ensemble de ces phénomènes est dû à la fois au caractère très électropositif de l'étain et à la présence de doublets libres sur l'oxygène. R. WEST a montré (152) en effet que, contrairement aux cas du silicium et du germanium, (178) aucune liaison du type d_π- p_π n'existe entre l'oxygène et l'étain. Les doublets restent localisés, permettant ainsi à l'oxygène de posséder un caractère très basique, donc susceptible de donner des associations avec des accepteurs. Des travaux effectués en spectrographie infrarouge vont dans ce sens (98,99,100).

Compte tenu des résultats que nous avons rappelés, il était logique de formuler l'hypothèse de l'existence d'un complexe d'un des types suivants :

(I) 

(II) 

Nous avons écarté la structure II pour les raisons suivantes :

- l'étain aurait la coordinance 6 qui lui est peu habituelle

- l'encombrement stérique jouerait alors un rôle très important, empêchant en particulier la formation de dimères dans le cas de diols encombrés, et inversement, on ne devrait pas obtenir de monomère dans le cas du butanediol-1,4 plus dégagé que les diols-1,3 disubstitués.

Nous avons tenté de résoudre ce problème de structure au moyen des méthodes physicochimiques.

a- Spectrographie infrarouge

Nous avons vu précédemment que le diméthoxydibutylétain est associé en solution concentrée ; il en résulte que dans le spectre infrarouge, la bande correspondant à la vibration ν (CO associé), est plus basse que celle correspondant à ν(CO libre) ; la dilution fait disparaître la première absorption au profit de la seconde (cf. page 116).

Dans le cas des stannaoxacycloalcanes, si nous sommes en présence d'une association du type (I), nous devons retrouver des phénomènes identiques. Les effets de dilution, dans la gamme de concentration étudiée pour le diméthoxydibutylétain, n'ont fait apparaître aucun balancement de bande : il semble donc qu'il n'y a pas d'association à ces concentrations. Par contre, dans certains cas, on note un déplacement des bandes entre les spectres à l'état condensé et ceux à l'état dissous : il pourrait provenir d'une association entre molécules de dimères.

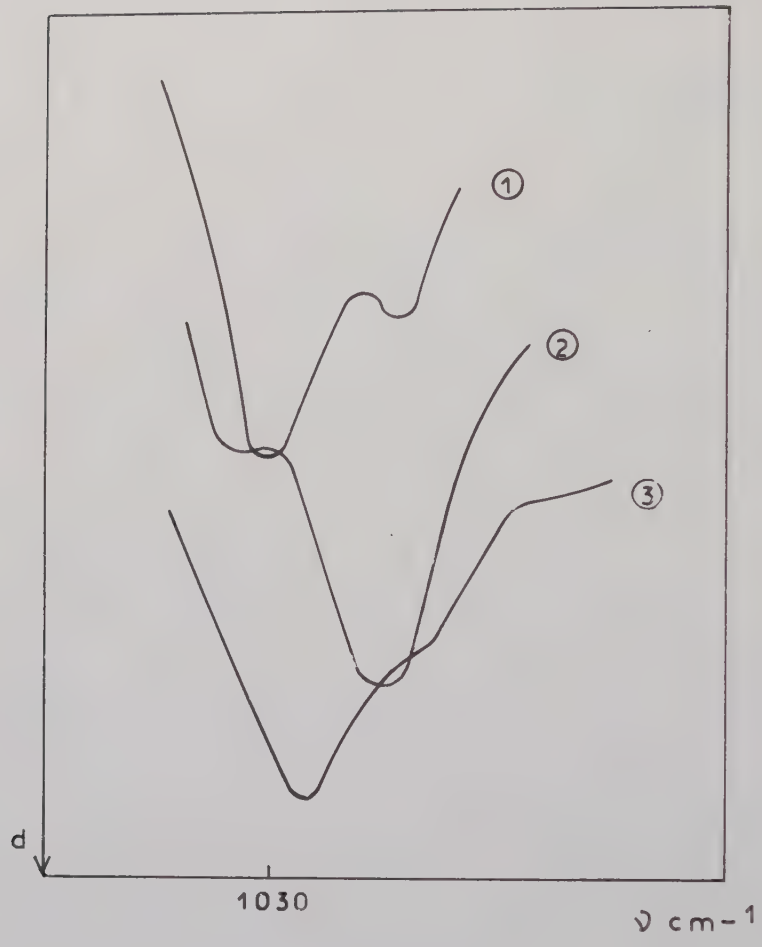
Une étude infrarouge complète de ces dérivés est en cours au laboratoire (193) ; les premiers résultats montrent qu'un tel déplacement n'existe que pour les composés dérivant de diols peu encombrés et dont la structure est voisine de celle du diméthoxydibutylétain. A l'inverse, les spectres des composés dérivant du pinacol ou des pentanediols-2,4 mono ou disubstitués, sont identiques à l'état dispersé et à l'état dissous.

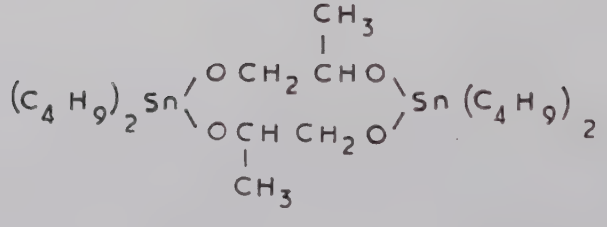
Le cas du tétrabutyldistanna-1,6 tétraoxa-2,5,7,10, diméthyl-3,8, cyclodécane, est particulièrement significatif à cet égard. (figure 13)

Nous constatons d'une part, dans le tétrachlorure de carbone, une augmentation de la fréquence de la bande ν (CO) par rapport à l'état dispersé dans le nujol : par conséquent les molécules sont associées à l'état condensé et isolées à l'état dissous. D'autre part, en solution dans le chlorure de méthylène, nous notons un abaissement de fréquence, caractéristique de l'établissement d'une association avec le donneur de protons. Ces résultats joints au comportement du diméthoxydibutylétain, permettent, en particulier, d'attribuer sans ambiguïté la bande à 1030 cm^{-1} à la vibration ν(CO libre).

Nous pouvons conclure de ces remarques que ces composés ne sont pas associés dans le domaine de concentration que nous avons envisagé (au maximum 0,1 mole/litre, soit environ 2% en poids). Cependant ceci n'exclut pas l'hypothèse de l'existence de liaisons de coordination entre deux molécules dans des solutions plus concentrées.

Par ailleurs, les résultats obtenus en ébulliométrie et en cryométrie montrent la présence exclusive de dimères. Or, les solutions utilisées sont très diluées (1% en poids) et nous venons de voir que des concentrations plus élevées sont nécessaires pour que des complexes puissent se former. La masse moléculaire ainsi établie est celle d'une espèce chimique dans la-





1 0,1 mole.l^{-1} / CCl_4

2 nujol (état dispersé)

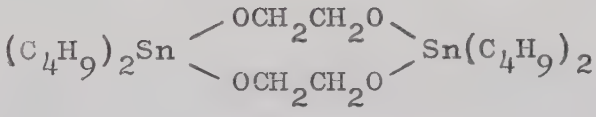
3 0,05 mole.l^{-1} / CH_2Cl_2

fig. 13

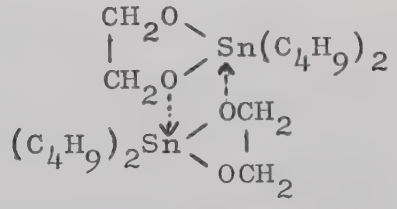
quelle toute liaison par association est exclue : il s'agit donc bien d'une molécule dimère chimique et non d'un "dimère physique" obtenu à partir de deux molécules de monomère liées par coordination.

b- R.M.N.

La résonance magnétique nucléaire nous a permis d'apporter une preuve supplémentaire de la structure dimère de nos composés. Nous développerons le cas du tétrabutyldistanna-1,6 tétraoxa-2,5,7,10 cyclodécane. En effet, considérons ses deux structures possibles : dimère chimique et dimère par complexation :



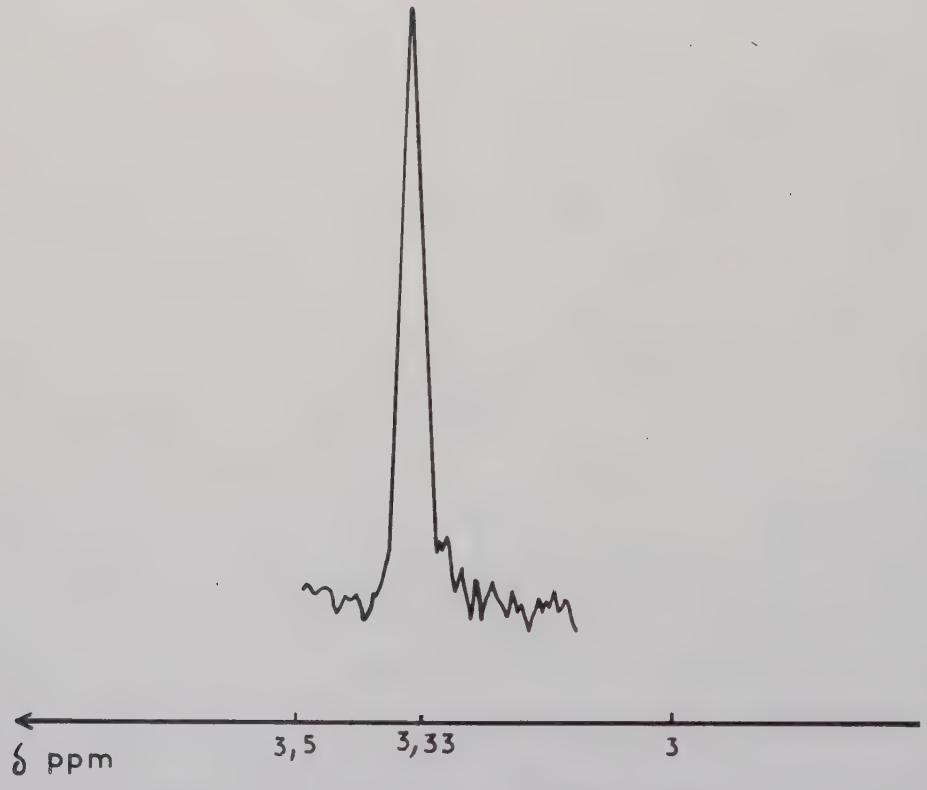
(I)



(II)

Nous voyons aisément que la structure (I) ne comporte qu'un seul type de protons portés par les carbones en α des oxygènes, alors que dans la structure (II), les états électroniques des oxygènes étant différents, les protons ne doivent plus être identiques ; dans le premier cas, on doit donc attendre un pic unique, alors que dans le second, le spectre doit être plus complexe (type A_2B_2).

L'étude de ce composé en solution très dilué, soit dans le tétrachlorure de carbone, soit dans le cyclohexane, a montré la présence d'un pic unique et très simple, centré à 3,33 ppm par rapport au tétraméthylsilane. (figure 14).



$$(C_4H_9)_2Sn\begin{matrix}\diagup OCH_2CH_2O\diagdown \\ \diagdown OCH_2CH_2O\diagup\end{matrix}Sn(C_4H_9)_2$$

Spectre RMN des protons en α de l'oxygène

fig.14

Ce résultat confirme que nous avons affaire à un dimère du type I.

En résumé, on observe que selon la nature du diol réagissant, on peut obtenir des hétérocycles monomères ou des dimères plus ou moins stables. Leur comportement thermique permet de penser que, dans certains cas, il existe un équilibre entre les deux formes. On retrouve par conséquent le même type de résultats établis en série organosilicique ; cependant, des différences fondamentales apparaissent entre les deux séries :

- en série stannique les diols α et β conduisent tous à des dimères alors que certains de ceux-ci conduisent à des monomères en série siliciée.

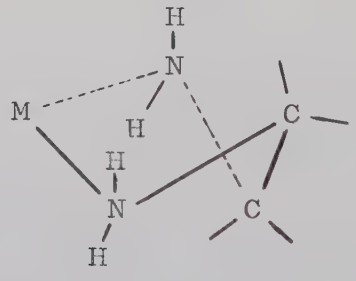
- On n'obtient pas avec l'étain des polymères de degré supérieur à deux. (×)

(×) Les résultats publiés récemment, par MERHOTRA et ses collaborateurs (104) confirment l'intérêt de notre méthode de synthèse. Ces auteurs signalent d'autre part, avoir obtenu dans un cas un trimère. Cependant, les concentrations utilisées pour l'ébullioscopie (entre 5 et 10%) sont susceptibles de favoriser la formation d'associations, comme nous l'avons vu. Il ne semble donc pas que ce résultat puisse être retenu étant donné les conditions expérimentales utilisées (concentration très forte).

3- Essai d'une interprétation purement géométrique de la structure des hétérocycles

Nous avons cherché à déterminer si des considérations d'ordre purement géométrique permettaient de justifier les structures observées.

Dans le cas du silicium, les auteurs avaient envisagé qu'un cycle à cinq chaînons était tendu, donc instable. Il est en effet peu concevable qu'un cycle du type siladioxacyclopentane puisse être construit si les cinq atomes sont coplanaires. On peut, par contre, imaginer pour ces composés une forme gauche du type de celle qui existe dans les dioxolanes-1,3 (153), ou bien encore, dans les chélates de l'éthylènediamine (184, 185).

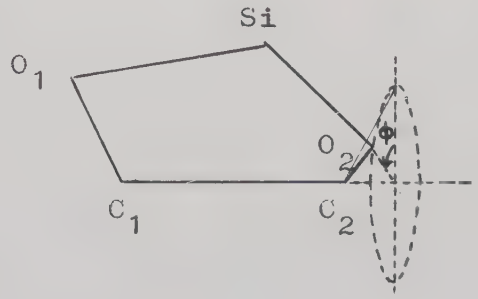


Nous avons examiné tout d'abord si une structure de ce type pouvait exister dans les siladioxacyclopentanes. A cette fin, nous nous sommes livrés à des calculs simples permettant d'évaluer les différents angles et, par conséquent, la tension du cycle en fonction du gauchissement de la structure.

Il est en effet relativement facile connaissant les différentes valeurs des angles et des longueurs de liaison, d'établir la structure d'un anneau, au moins dans le cas des cycles à cinq chaînons dérivant des diols α . Pour cela, nous avons utilisé les valeurs classiques des longueurs de liaison (C-C :

1,54 Å ; C-O : 1,43 Å ; angle du tétraèdre : 109°28') et dans le cas du silicium, la longueur de liaison Si-O la plus communément admise, c'est à dire 1,63 Å.

Supposons pour l'hétérocycle la représentation ci-dessous dans laquelle O_2 peut tourner autour de C_2 conduisant ainsi aux différentes conformations.

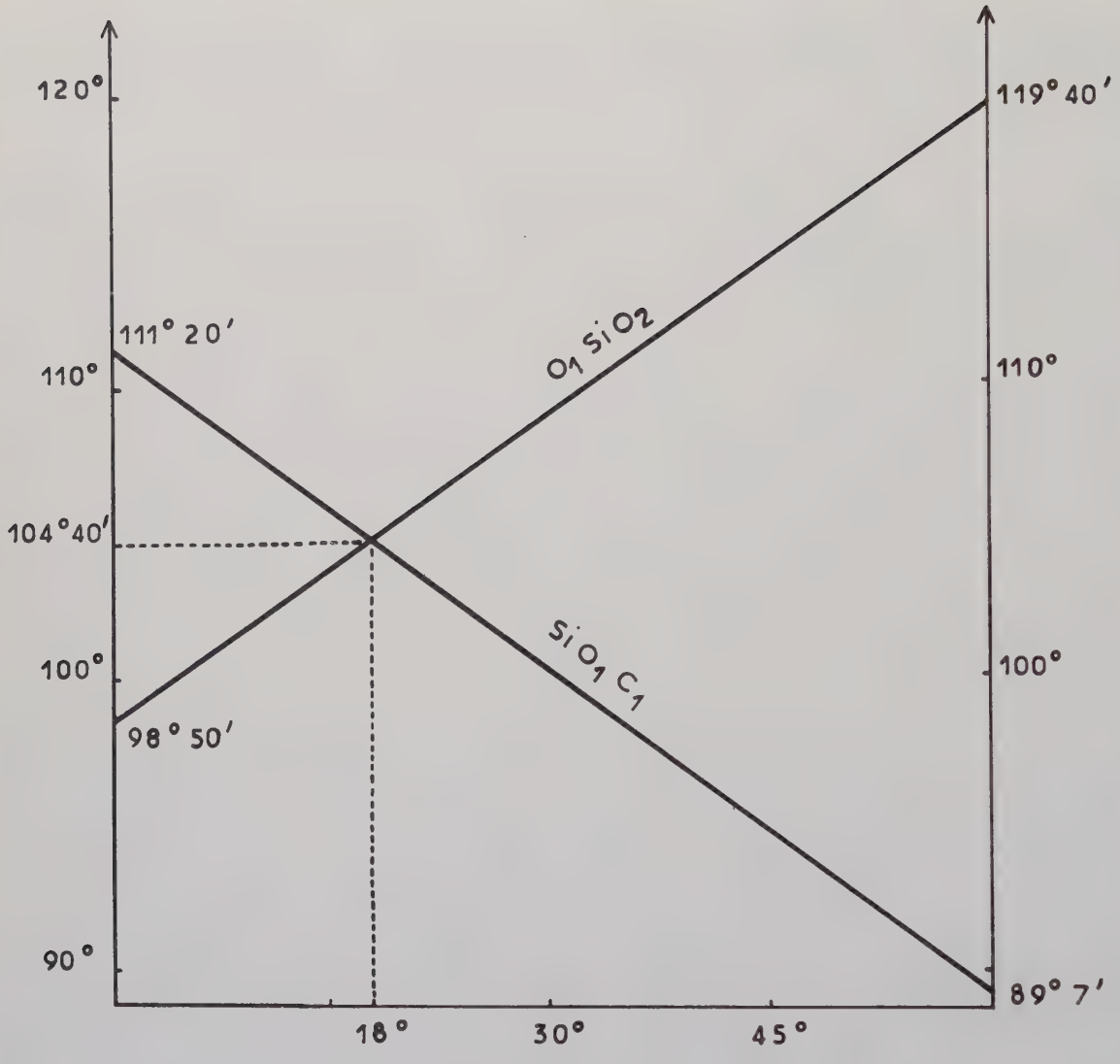


On peut facilement évaluer O_1O_2 dans les positions eclipsed et staggered. Connaissant O_1O_2, on peut alors calculer les angles O_1SiO_2 et SiO_1C_1 dans les deux cas. Tous calculs faits, on trouve les valeurs suivantes :

	O_1O_2	$\widehat{O_1SiO_2}$	$\widehat{SiO_1C_1}$
Eclipsed (ϕ =0)	2,48 Å	98°50'	111°20'
Staggered (ϕ =60°)	2,82 Å	119°40'	89°7'

Les angles O_1SiO_2 et SiO_1C_1 varient en sens inverse l'un de l'autre de façon sensiblement linéaire (l'approximation introduisant une faible erreur sur les angles) et si l'on trace les droites joignant leurs valeurs respectives en fonction de l'angle ϕ de gauchissement du cycle, on trouve que pour ϕ = 18°, O_1SiO_2=SiO_1C_1=SiO_2C_2=104°40' (figure 15).

Or, nous savons que les liaisons du silicium font entre elles un angle de 109°28' ; par ailleurs, l'oxygène possède des angles de liaison très variables (de l'ordre de 111-112° dans les éthers et dans les esters). Nous constatons donc qu'un léger



Condensation sur les diols α

Variation des angles SiO_1C_1 et O_1SiO_2
en fonction du gauchissement de la molécule

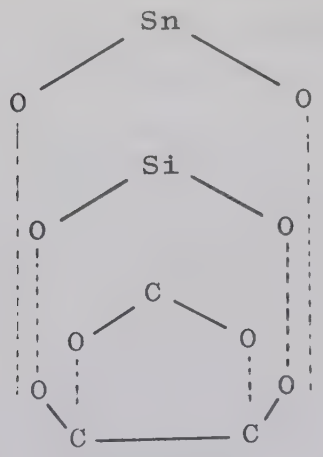
Fig.15

gauchissement de la structure permet la formation d'un hétérocycle à cinq chaînons assez peu tendu. Ainsi, dans tous les cas, le composé monomère est concevable. Or, expérimentalement, on obtient comme nous l'avons vu, monomères et dimères. Par conséquent, un autre facteur doit intervenir, mais l'hypothèse de l'influence prépondérante de l'effet stérique sur la nature du cycle ne peut plus être retenue.

En ce qui concerne l'étain, nous ne possédons pas de valeur sûre de la longueur de la liaison Sn-O. Cependant, on sait qu'elle est comprise entre 1,80 et 2,0 Å (59). Les calculs effectués avec la valeur 1,83 Å montrent qu'un tel cycle ne peut être construit pour aucune valeur de ϕ . Effectivement, nous n'avons jamais isolé un stannaoxacycloalcane dérivant d'un diol α.

A l'inverse, le calcul effectué de la même façon pour un acétal cyclique carboné, montre que, en théorie, la cyclisation est impossible. Or, nous savons que les acétals cycliques dérivant des diols α existent.

On peut schématiser ceci de la manière suivante :

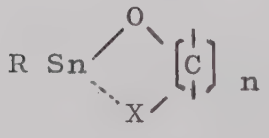


Il s'avère, en résumé, que si la tension du cycle

peut et doit entrer en jeu, des considérations géométriques ne suffisent pas à rendre compte des résultats expérimentaux, et que la cause profonde des phénomènes observés doit être cherchée dans l'influence de facteurs autres que celui-ci.

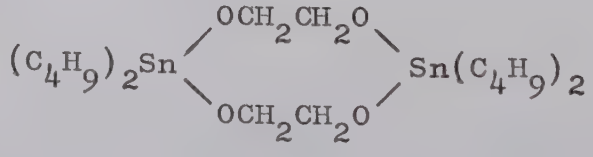
Remarque

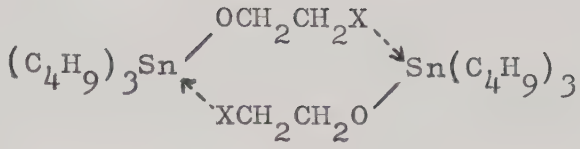
Nous pouvons faire un rapprochement avec les résultats que nous avons obtenus dans la scission des alcoxyétains et des stannoxanes par les dérivés halogénés. En effet, dans le cas des halohydrines, on observe l'élimination d'un fragment carboné avec formation d'éther cyclique mono ou dioxygéné selon la classe de l'halohydrine envisagée ; il en est de même dans le cas des stannoxanes. Considérons l'évolution d'un halogénoalcoxyétain : pour qu'il y ait élimination, il est nécessaire que l'atome d'halogène puisse se rabattre sur l'étain :



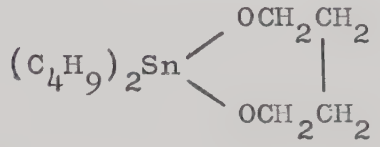
Cette propriété se retrouve dans l'observation des structure finales des stannaoxacycloalcanes. En effet, reprenons successivement les divers cas étudiés.

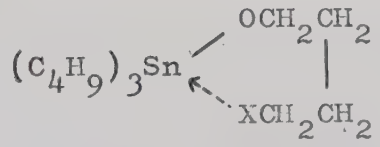
Dans celui des α halohydrines, on observe une élimination intermoléculaire et, de la même façon, l'éthylène glycol conduit à la formation d'un dimère.



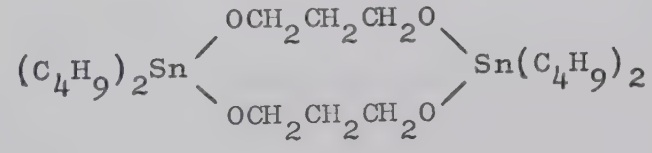


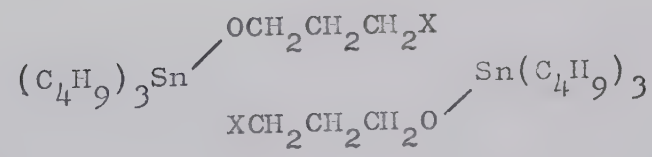
La chlorhydrine du butanediol-1,4 conduit à une élimination intramoléculaire et de même, le butanediol-1,4 donne un produit de condensation monomère.





Quant au propanediol-1,3, il conduit à un dimère, si bien que l'on devrait obtenir avec les halohydrines de ce groupe des hétérocycles dioxygénés à 8 chaînons. Cependant, nous savons que ceux-ci sont d'une synthèse difficile à cause de leur faible stabilité. Cette propriété est très certainement liée à l'obtention d'halogénoalcoxyétains stables.





Les règles de prévision de la structure des stan-

naoxacycloalcanes seront par conséquent applicables au fragment d'élimination dans les réactions des alcoxyétains avec les halohydrines ou des stannoxanes avec les dérivés dihalogénés.

CHAPITRE II

REGLES DE PREVISION DE LA STRUCTURE DES SILA- ET STANNA- OXACYCLOALCANES

D'après ce qui précède, nous savons que la structure des dérivés de condensation dépend :

- des angles de valence et des longueurs de liaison
- des effets stériques
- de la conformation.

Nous allons montrer que la structure du produit de condensation est en réalité entièrement déterminée par celle du diol initial.

Nous avons abordé ce problème par l'étude de la chélation qui tient compte non seulement des facteurs stériques et de conformation, mais subit, en outre, l'influence des effets électroniques.

Tous les diols sont chélatés (sauf rares exceptions) et cette liaison est très facilement observable en spectroscopie infrarouge. Il suffit d'effectuer un spectre infrarouge en solution très diluée pour que les deux bandes ν(OH) libre et ν(OH) chélaté apparaissent nettement. Leur différence de fréquence est alors directement reliée à la force de cette liaison.

Afin de vérifier s'il existait une corrélation : structure des composés cycliques, chélation des diols dont ils dérivent, nous avons dressé un tableau comparatif, dans lequel nous avons placé :

- les diols étudiés
- le $\Delta\nu$ (en cm^{-1}) correspondant à leur chélation
- la structure du dérivé diméthylsilicié correspondant relevée dans la littérature ou déterminée par nous-mêmes
- la structure du dérivé dibutylstannique correspondant.

Diol	$\Delta\nu$ cm^{-1} ×	Dérivé silicié	Dérivé stannique
Mésohydrobenzoïne	25	Dimère	
Ethanediol-1,2	28-32	Dimère	Dimère
Propanediol-1,2	31	Dimère	Dimère
Isobutylène glycol	31	Dimère	
Cyclohexanediol-1,2 trans	32	Dimère	
Cyclohexanediol-1,2 cis	39	Dimère	
Dihydroxydicyclopentyle	40	Monomère	
Isohydrobenzoïne	45	Monomère	
Dihydroxydicyclohexyle	46	Monomère	
Pinacol	46	Monomère	Dimère
Butanediol-2,3	42-49		Dimère
Propanediol-1,3	78	Monomère	Dimère
Butanediol-1,3	80		Dimère
Pentanediol-2,4	94		Dimère
Méthyl-2 pentanediol-2,4	85		Dimère
Diméthyl-2,4 pentanediol-2,4	83		Dimère
Pentanediol-1,5	135	Monomère	Monomère
Butanediol-1,4	156	Monomère	Monomère

× Nous avons trouvé la plupart des valeurs dans le mémoire d'H. BUC (154) "Liaison hydrogène intramoléculaire dans les diols" et dans les différents mémoires cités dans cet article.

L'étude de ce tableau montre que :

- si la chélation est faible ($\Delta\nu$ petit), c'est le dimère qui se forme.

- si elle est forte, on obtient le monomère.

- ces remarques permettent de définir une limite différente pour les deux séries.

Il semble donc que la structure des dérivés de condensation est liée directement à la force de la chélation.

Nous avons cherché à confirmer ces observations à la fois qualitativement par de nouvelles réactions de condensation et par le calcul, en examinant l'influence de la force de la chélation sur la structure du diol considéré.

Nous étudierons successivement :

- le cas des cyclohexanediols-1,3

- le modèle géométrique compte tenu de la chélation.

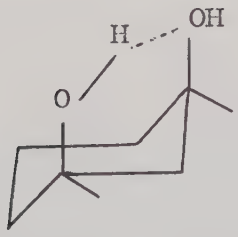
1- Vérification expérimentale : cas des cyclohexanediols-1,3

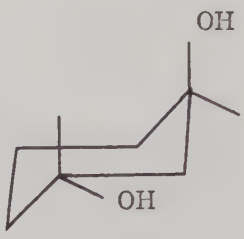
D'après ce que nous venons de voir, un diol pourra conduire à la formation d'un dimère ou d'un monomère selon la force de sa chélation. Donc, si l'on utilise un couple d'isomères dont les $\Delta\nu$ sont différents et se placent de part et d'autre de la limite que nous avons déterminée, nous devrions obtenir un dérivé monomère pour l'une des formes et dimère (voire polymère) pour l'autre.

La résorcite (cyclohexanediol-1,3) répond à ces conditions :

- l'isomère cis est chélaté ($\Delta\nu$ =75 cm^{-1}), la liaison intramoléculaire contraignant les hydroxyles à garder une conformation axiale-axiale.

- l'isomère trans ne l'est pas ($\Delta\nu$ =0)





$\Delta\nu$ = 75 cm^{-1} $\Delta\nu$ = 0

La résorcite du commerce, obtenue par hydrogénation du métadiphénol est formée d'un mélange à 50% des deux formes, sur lequel nous avons fait réagir le diméthyldichlorosilane (180).

Cyclohexanediol-1,3 (cis + trans)	0,196 mole	22,7 g
Diméthyldichlorosilane	0,196 mole	25,3 g
Triéthylamine	0,406 mole	41,1 g
Ether anhydre		300 cm^3

La condensation est effectuée selon la technique de NICOU (129). Une fois l'éther éliminé, on procède à la distillation sous pression réduite :

1- $E_{1,3}$: 46-47°	17,4 g
2- Résidus	15 g

Etude de la fraction : $E_{1,3}$: 46-47°

Cette fraction présente les caractéristiques suivantes :

n_D^{20} : 1,4560 d_4^{20} : 1,0298

RM calculé pour $C_8H_{16}O_2Si$: 46,06 ; trouvé : 45,40

Masse moléculaire (cryoscopie)

calculé pour $C_8H_{16}O_2Si$: 172

trouvé : 165

Analyse $C_8H_{16}O_2Si$: Calc.% : C 55,81 H 9,30 Si 16,27

Tr. 55,83 9,19 16,51

Il s'agit donc bien d'un dérivé monomère de condensation sur le cyclohexanediol-1,3 (rendement : 51%).

Pour préciser la structure du diol ayant donné naissance à ce silaoxacycloalcane, nous avons procédé à son hydrolyse :

- Silaoxacycloalcane 10 g
- Eau distillée 50 cm^3
- HCl 1 goutte

Le mélange est placé 3 heures au reflux. L'alcoxysilicié disparaît, progressivement remplacé par une couche de silicones. Le mélange est distillé directement. On isole à $E_{0,8}$ = 108°, 5,5 g d'une fraction qui cristallise. Elle présente les

caractéristiques suivantes :

F = 85°

Analyse $C_6H_{12}O_2$: Calc.% : C 62,06 H 10,34

Tr. : 61,96 10,39

C'est du cyclohexanediol-1,3 cis pur (F lit. 85,5°) dont nous avons effectué le dibenzoate. Le rendement est de 84%.

Dibenzoate :

L'estérification est effectuée par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine dans le chloroforme. Après réaction, on isole des cristaux qui, repris par le mélange éther-hexane, fondent à 68° (lit. : 67°5).

Analyse $C_{18}H_{20}O_4$: Calc.% : C 74,07 H 6,17

Tr. : 74,55 6,31

Etude des résidus :

Le résidu étant indistillable, nous avons procédé directement à son hydrolyse. Elle est conduite de la même manière que précédemment et nous permet, à partir de 6 g de produit de départ, d'isoler 2,2 g de diol fondant aux environs de 100°. Or, le point de fusion donné dans la littérature pour le cyclohexanediol-1,3 trans est de 116°. Il est donc impur. Nous l'avons purifié par son dibenzoate. On obtient 4,3 g de cristaux identifiés au dibenzoate de cyclohexanediol-1,3 trans.

F : 123,5° (littérature : 124°)

Rendement : 76%.

Analyse $C_{18}H_{20}O_4$: Calc.% : C 74,07 H 6,17

Tr. : 73,33 6,10

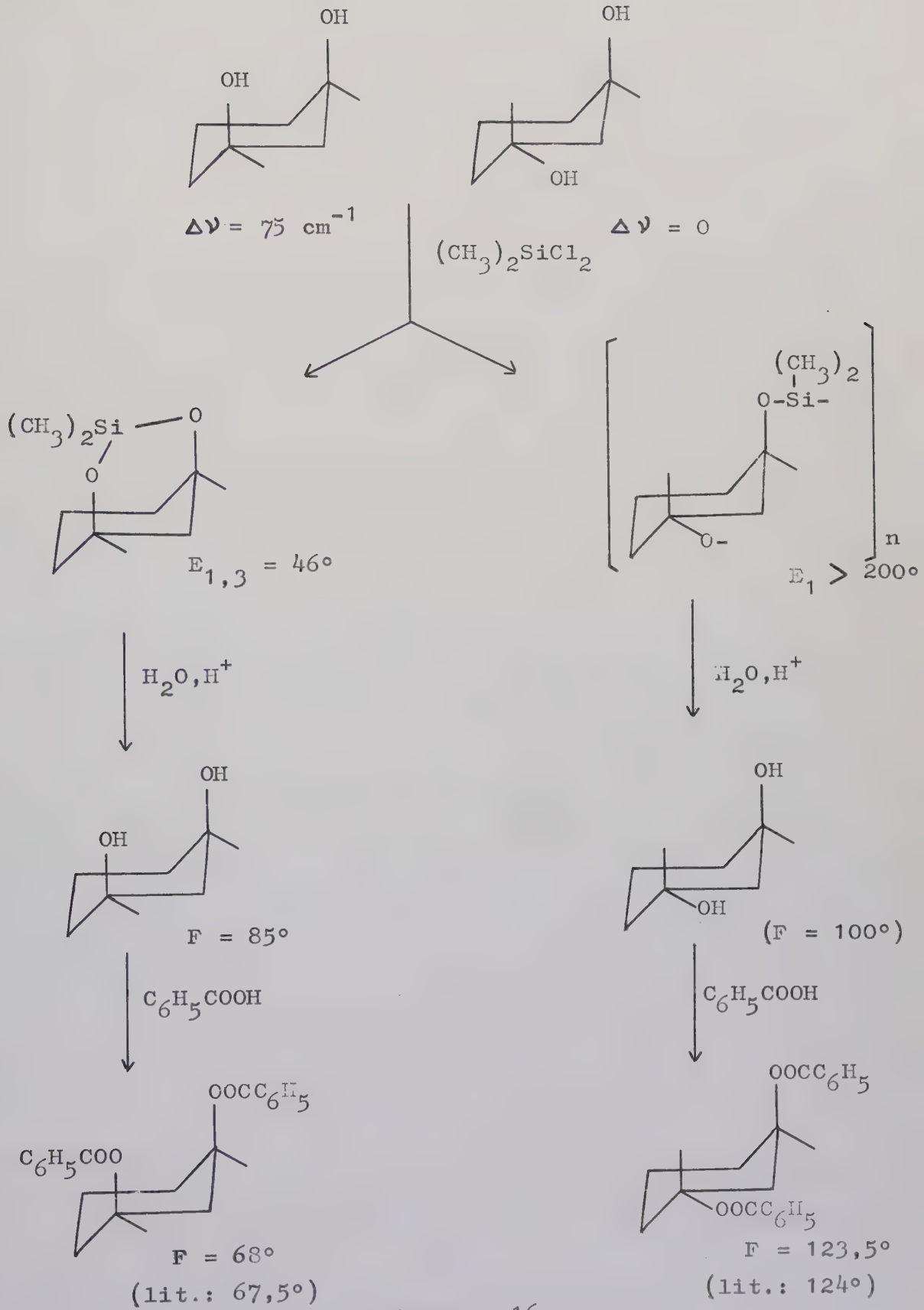

OH
OH
OH
OH
Δν = 75 cm⁻¹
Δν = 0
(CH3)2SiCl2
(CH3)2Si
O
O
E1,3 = 46°
(CH3)2
O-Si-
O-
n
E1 > 200°
H2O,H+
H2O,H+
OH
OH
F = 85°
OH
OH
(F = 100°)
C6H5COOH
C6H5COOH
OOCC6H5
C6H5COO
OOCC6H5
F = 68°
(lit.: 67,5°)
F = 123,5°
(lit.: 124°)

Figure 16

Le schéma réactionnel est représenté sur la figure 16.

En résumé, cette expérience montre qu'une simple considération de la force de la chélation permet de prévoir la structure du dérivé de condensation. On peut en tirer une méthode élégante et pratique de séparation de certains couples d'isomères. Le cas des cyclohexanediols-1,3 cis et trans est particulièrement significatif, les seuls moyens employés jusqu'alors étant la cristallisation fractionnée de dérivés cristallisés (181, 182, 183). Rappelons que la méthode à l'acide borique conduit également à des résultats intéressants dans ce domaine (168).

2- Incidences de la chélation sur la structure : relation entre la valeur de la chélation et le gauchissement de la molécule

Nous avons vu que l'on trouve dans la littérature des exemples qui montrent qu'une conformation particulière des diols est nécessaire à la formation de certains composés cycliques. En effet, BOESEKEN pense qu'une certaine coplanéité entre les hydroxyles est nécessaire pour la formation de complexes acide borique-diol, ou des "combinaisons acétoniques". Il en est de même pour la formation de complexes liqueur de Schweitzer-diol, pour laquelle il est nécessaire que l'angle des plans contenant les hydroxyles soit inférieur à 60°. (156)

Or, les différentes valeurs de la chélation sont fonction de la plus ou moins grande proximité des deux hydroxyles. En effet, deux effets contraires entrent en jeu :

- répulsion électrostatique des oxygènes et tension de la chaîne ;

- attraction par liaison hydrogène.

Dès lors, on conçoit que pour chaque diol, une position d'équilibre s'établisse et qu'elle soit fonction des facteurs stériques et électroniques. L.P. KHUN (157) a pu donner une expression de la différence de fréquence ν(OH) libre-ν(OH) associé en fonction de la distance entre l'hydrogène et l'oxygène liés par chélation :

$$\Delta\nu = \frac{250}{d_{O\ldots H}} - 74$$

Si nous considérons le cas des α diols, la distance des deux oxygènes $O_1 \ldots\ldots O_2$ varie avec le gauchissement de la molécule. Il existe donc une relation entre O_1O_2 (donc O_2H) et l'angle ϕ que font les plans contenant d'une part les liaisons C_1C_2 et C_1O_1 et, d'autre part les liaisons C_1C_2 et C_1O_2 (fig. 17) : O_2H augmente lorsque ϕ croît. Si l'on se rapporte à la formule de KUHN, la force de la chélation augmente lorsque ϕ diminue. Or, nous savons que l'écartement des hydroxyles détermine la structure du produit de condensation isolé. La force de la chélation fixant cette plus ou moins grande proximité, il est logique d'observer une corrélation étroite entre cette caractéristique physique et les résultats expérimentaux des réactions de condensation.

Deux questions restent à envisager :

- la polycondensation observée parfois en série siliciée,

- les critères de généralisation des résultats obtenus dans les deux séries et leur comparaison.

Nous allons aborder successivement ces deux questions.

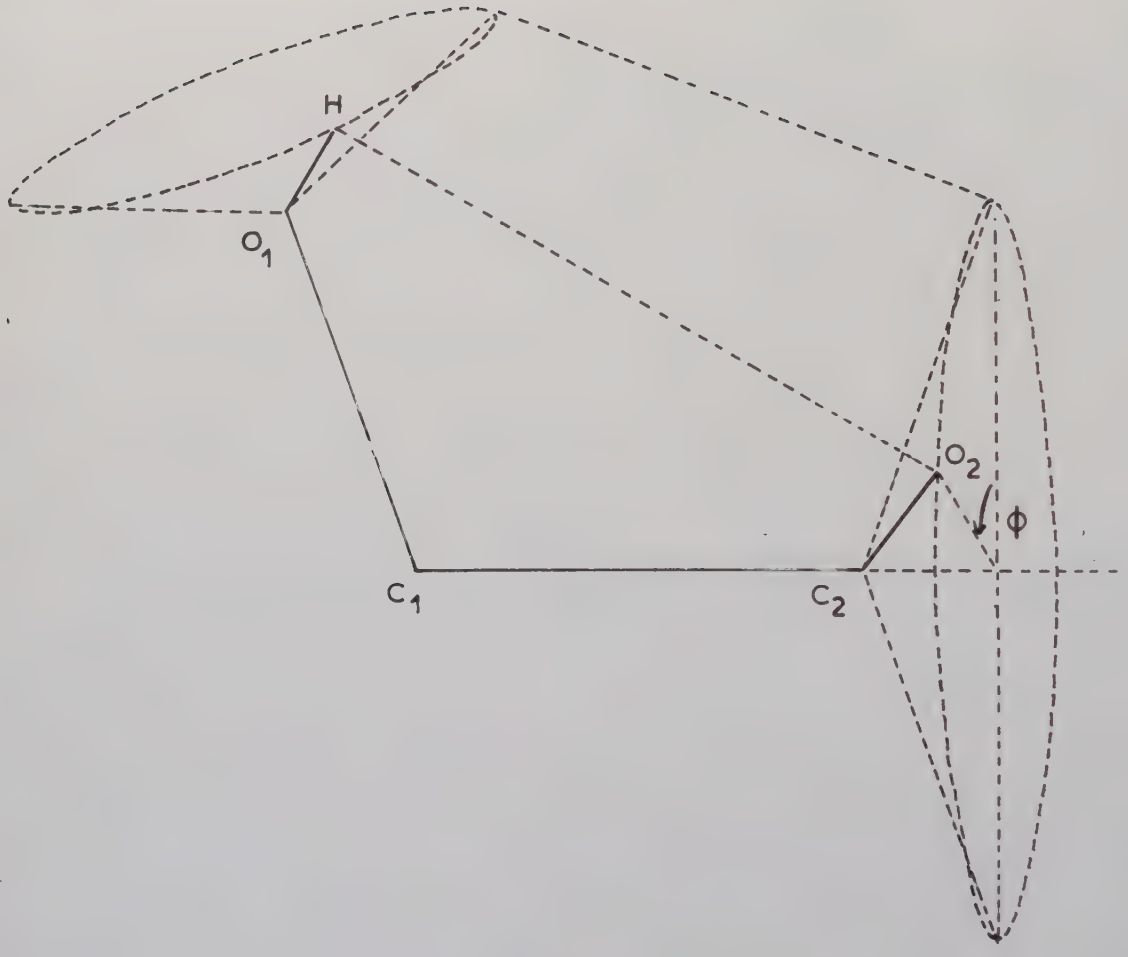


Schéma d'une molécule de diol α dans l'espace : évolution de la distance O_2H en fonction de l'angle ϕ

fig. 17

CHAPITRE III

ETUDE DE REACTIONS SECONDAIRES DE POLYCONDENSATION EN SERIE SILICIEE

Ce problème peut présenter une très grande importance. En effet, certains auteurs ont rapporté que dans certains cas, une condensation du type précédent ne pouvait être obtenue, la réaction conduisant uniquement à un produit brut indistillable.

Peu d'entre eux ont cherché à identifier ces résidus ; mais cependant, STAUDINGER et HAHN (135, 136), les ont étudiés systématiquement dans le cas des réactions de condensation de dicyclohexoxy- et diphénoxy-dichlorosilanes avec des diols divers. Ils ont montré que, selon la nature du diol de départ, il est possible d'obtenir soit des tétramères, soit des octamères très stables et ne pouvant se transformer le plus souvent en condensats de degré moindre.

Dans le tableau ci-dessous nous avons réuni les quelques résultats relevés dans la littérature, (nous avons placé entre parenthèses le degré de condensation du produit normal).

	$(\varphi O)_2SiCl_2$	$(ChO)_2SiCl_2$	$(CH_3)_2SiCl_2$
Ethanediol-1,2	(2) 8	8	(2) 9
Butanediol-1,4	(1) 4	(1) 4	
Butanediol-1,3	(1) 4	(1) 4	
Hexanediol-1,6	9	8	
Paradiphénol		8	

Degré de polycondensation observé

Ce tableau entraîne plusieurs remarques :

- A un produit de condensation monomère, correspond un tétramère, à un dimère correspond un octamère.

- Seuls des diols peu encombrés conduisent à des polycondensations.

La raison pour laquelle on obtient dans tous les cas des polymères de degré 4 par rapport à la maille initiale (mono ou dimère), n'est pas claire. Il n'y a en effet aucun argument pour justifier la formation préférentielle de tels cycles. L'hypothèse de l'existence de complexes par coordination, du même type que ceux dont nous avons supposé l'existence en série stannique, peut alors être envisagée.

Nous nous proposons d'étudier les réactions de condensation du diméthyldichlorosilane avec une série de diols, connus pour conduire à des polymères. Nous aborderons tour à tour les points suivants :

- condensation avec le butanediol-1,4 (afin d'étudier la composition des résidus) ;

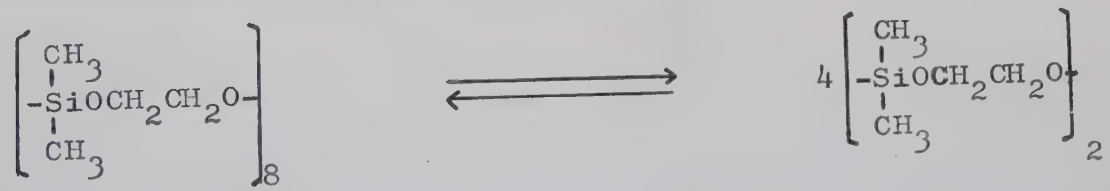
- conditions d'obtention du polymère : rôle du solvant ;

- influence de l'encombrement stérique des carbones non fonctionnels : cas des propanediols-1,3 ;

- étude par R.M.N. de la structure du polymère.

1- Condensation du butanediol-1,4 avec le diméthyldichlorosilane

La condensation de l'éthylèneglycol avec le diméthyldichlorosilane conduit à l'isolement par distillation d'un dimère cristallisé qui se transforme dans le temps en un octamère liquide. Le dimère peut être obtenu à nouveau par simple distillation de l'octamère. Dans ce cas particulier, nous avons donc certainement un équilibre du type suivant :



Pour sa part le butanediol-1,4 fait partie de la série des diols conduisant à des polymères par condensation avec les dialcoxydichlorosilanes (cas de STAUDINGER et HAHN). D'autre part, KRIEBLE et BURCKHARD rapportent un essai de condensation négatif de ce diol avec le diméthyldichlorosilane. Nous avons repris cette expérience dans le but de savoir si leur échec était dû à la formation préférentielle de polycondensats. Nous avons changé de solvant et utilisé le chloroforme au lieu de l'éther anhydre.

$(CH_3)_2SiCl_2$	0,2 mole	26,5 g
$HO(CH_2)_4OH$	0,2 mole	18 g
$(C_2H_5)_3N$	0,4 mole	40,4 g
Chloroforme		220 cm^3

On fait tomber, goutte à goutte, le diméthyldichlorosilane en solution dans 120 cm^3 de chloroforme, dans le mélange de diol et de triéthylamine dilués dans 100 cm^3 de chloroforme. On porte au reflux durant cinq heures ; puis, après avoir laissé refroidir, on ajoute de l'éther qui précipite le chlorhydrate formé. On filtre et lave le précipité sur le filtre avec de l'éther. On élimine les solvants et filtre à nouveau pour séparer les traces de chlorhydrate. La distillation du résidu permet de séparer les fractions suivantes :

1- E_{143} : 0-85°	2,6 g
2- E_{143} : 85-87°	15,4 g
3- Résidus indistillables	10,5 g

a- <u>Etude de la fraction 2</u> :

E_{143} : 85-87° n_D^{20} : 1,4268 d_4^{20} : 0,9603

RM calculé pour $C_6H_{14}O_2Si$: 38,93 ; trouvé : 39,01

Masse moléculaire :

calculé pour $C_6H_{14}O_2Si$: 146

trouvé : 140

Ces constantes sont en accord avec celles du même produit obtenu par une autre voie (134). Nous avons obtenu le di-

méthylsila-1 dioxa-2,7 cycloheptane. (Rdt. : 51%).

b- Etude de la fraction 3

La tentative de distillation ayant légèrement décomposé le produit, nous avons fait une nouvelle expérience à seule fin d'isoler, en évitant de trop chauffer, les résidus non dégradés. La manipulation est conduite comme dans le cas précédent, mais la distillation est effectuée directement sous 1 mm de mercure, un piège à -40° captant les vapeurs de produits volatils. Le résidu est porté à 100° et chauffé à poids constant. On isole ainsi un liquide très visqueux, incolore, sur lequel il est impossible d'effectuer une mesure de densité.

n_D^{20} : 1,4400

Masse moléculaire

Calculé pour $(C_6H_{14}O_2Si)_4$: 584

trouvé : 597

Analyse $(C_6H_{14}O_2Si)_4$: calc.% : Si : 19,2

Tr. : 19,7

Il s'agit donc d'un tétramère.

Ainsi, nous pouvons conclure, d'après les résultats des auteurs précédents et nos propres observations, que le diméthyldichlorosilane peut conduire par polycondensation, à des composés définis : tétramères ou octamères.

Il faut cependant noter que par simple effet thermique, il n'est pas possible de faire varier le degré de condensation, ce qui peut paraître anormal pour un polymère dans lequel interviennent des liaisons de coordination.

Il est par ailleurs important de noter que le fait d'effectuer la réaction dans le chloroforme, nous a permis d'ob-

tenir à la fois un dérivé monomère avec un bon rendement et un polycondensat, ce qui n'est pas le cas avec l'éther où seuls des résidus indistillables avaient été recueillis. (En fait, nous avons isolé de très faibles quantités de monomère avec un rendement qui ne dépasse jamais 5 à 10%).

2- Conditions d'obtention du polymère : rôle du solvant

Nous venons de voir l'importance du rôle du solvant utilisé dans les réactions de condensation sur les rendements relatifs des produits obtenus. Nous avons effectué une étude plus systématique dans le cas particulier des réactions du butanediol-1,4 et du butènediol-1,4 cis avec le diméthyldichlorosilane. Nous avons choisi les milieux en fonction de leur basicité ou acidité au sens de LEWIS et utilisé les solvants :

- Acétone
- Ether
- Pentane
- Chloroforme

Le processus expérimental étant identique au précédent nous ne le décrirons pas.

a- Cas du butanediol-1,4

Nous avons réuni dans le tableau ci-dessous les bilans des diverses réactions.

Solvant	Rendement global%	Rendements relatifs	
		Monomère %	Polymère %
Acétone	72	78	22
Ether	80	10	90
Pentane	46	16	84
Chloroforme	87	59	41

Effet de solvant sur la réaction : Butanediol-1,4 + $(CH_3)_2SiCl_2$

b- Cas du butènediol-1,4 cis

Le mode opératoire est le même et le monomère obtenu est le diméthylsila-1 dioxa-2,7 cycloheptène-4 dont les caractéristiques sont les suivantes :

E_{30} : 53° n_D^{20} : 1,4386 d_4^{20} : 0,9925

RM calculé pour $C_6H_{12}O_2Si$: 38,46 ; trouvé : 38,19

Masse moléculaire :

calculé pour $C_6H_{12}O_2Si$: 144 trouvé : 149

Analyse $C_6H_{12}O_2Si$: calc.% : Si 19,44

Tr. : 19,06

Comme dans le cas précédent nous avons rassemblé les résultats obtenus avec les divers solvants dans le

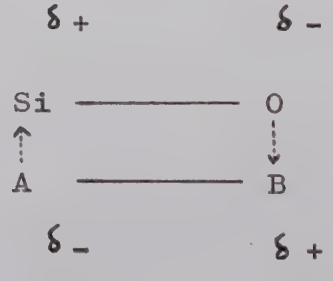
tableau ci-dessous :

Solvant	Rendements relatifs	
	Monomère	Polymère
Ether	20	80
Pentane	50	50
Chloroforme	70	30

c- Discussion

Cet ensemble d'expérience nous permet de montrer une fois encore le rôle déterminant du solvant dans la formation des composés obtenus.

Il est difficile d'interpréter ce fait expérimental autrement que par l'intervention d'interactions avec le solvant donc par l'existence de liaisons du type donneur-accepteur. Le mode de polarisation de la liaison Si-O est compatible avec la formation de tels complexes :



Si nous supposons que le polycondensat se forme par association de deux Si-O de molécules différentes, il est logique d'observer la formation préférentielle de monomère dans les cas où l'un des deux atomes (silicium ou oxygène) est concerné par une association avec le solvant.

Ceci rend bien compte des phénomènes que nous avons observés :

- Si le solvant est donneur de protons, l'association s'effectue par l'intermédiaire des électrons libres de l'oxygène :

- S'il est donneur d'électrons, le silicium électropositif joue le rôle d'accepteur :

- Il faut cependant que l'un et l'autre des solvants soit suffisamment acide ou basique pour conduire à de telles associations : ceci explique les résultats obtenus avec l'éther et le pentane.

Cette interprétation est d'ailleurs confirmée par la spectrographie infrarouge. En effet, le chloroforme et l'acétone sont susceptibles de s'associer avec des molécules siliciées, alors que l'éther et le pentane sont sans action notable.

Ainsi, nous pouvons conclure que la force acide ou basique du solvant oriente complétement la réaction vers la formation préférentielle soit de monomère soit de polymère.

Ces remarques apportent un argument important en faveur de l'existence de polymères formés de plusieurs mailles

simples associées par des liaisons de coordination.

3- Rôle de l'encombrement stérique : cas des propanediols-1,3

Nous avons déjà fait la remarque que seuls des diols peu encombrés conduisaient à des polycondensats. En effet, lorsque les carbones porteurs des hydroxyles sont substitués par des groupes encombrants, on obtient uniquement des dérivés de condensation correspondants à la maille normale et prévue par les règles précédentes, à l'exclusion de tout polymère.

L'influence de la substitution des carbones fonctionnels étant établie, nous avons recherché dans quelle mesure pouvait intervenir la nature et le nombre des groupes liés aux atomes de carbone vicinaux. Dans ce but, nous avons choisi de comparer les diols suivants :

$HOCH_2CH_2CH_2OH$ propanediol-1,3

$HOCH_2C(CH_3)_2CH_2OH$ diméthyl-2,2 propanediol-1,3

Des tentatives de condensation du premier avec le diméthyldichlorosilane avaient été effectuées et des résultats négatifs avaient été rapportés (134). D'après ce que nous savons du comportement de l'éthylène glycol et du butanediol-1,4, un tel résultat n'est guère surprenant : le dérivé de condensation normal du propanediol-1,3 obtenu par d'autres voies (134) étant monomère, la réaction effectuée en solution dans l'éther, doit conduire à un tétramère. Cependant, et contrairement à ce qui avait été annoncé, il est possible, dans des conditions que nous

allons préciser, de dépolymériser le résidu pour obtenir d'excellents rendements en dérivé de condensation monomère. Nous considérerons ensuite le cas du diméthyl-2,2 propanediol-1,3.

a- Condensation avec le propanediol-1,3

Nous avons effectué la réaction dans les conditions de KRIEBLE et BURCKHARD (134).

$(CH_3)_2SiCl_2$	0,390 mole	50 g
$HO(CH_2)_3OH$	0,390 mole	30 g
$(C_2H_5)_3N$	0,780 mole	78,3 g
Ether anhydre		700 cm^3

Suivant le processus expérimental habituel, et après avoir distillé l'éther, on obtient un résidu visqueux que l'on soumet à la distillation. A pression ordinaire, le bain d'huile étant à 210°, aucun produit ne distille alors que le point d'ébullition du monomère est de 121°. Sous un vide partiel (230mm) le bain d'huile étant toujours à 210-215°, nous avons pu obtenir au bout de quatre heures, 35 g d'un produit possédant les caractéristiques suivantes :

E_{230} : 73° n_D^{20} : 1,4135 d_4^{20} : 0,9667

RM calculé pour $C_5H_{12}O_2Si$: 34,30 ; trouvé : 34,10

Analyse $C_5H_{12}O_2Si$: Calc.% : C 42,96 H 7,81 Si 21,21

Tr. : 42,97 8,02 21,04

Masse moléculaire :

calculé pour $C_5H_{12}O_2Si$: 132,0

trouvé : 132,6

Ainsi, la détermination des conditions favorables de distillation a permis l'évolution de la réaction vers la formation de monomère avec un bon rendement (69%). Il est à noter qu'une deuxième distillation du produit ainsi obtenu, s'effectue sans aucune difficulté.

L'obtention très difficile de ce composé nous permet d'avancer l'hypothèse de l'existence d'un équilibre du même type que celui observé dans le cas de l'éthylène glycol, donc de la formation préférentielle du polymère par réaction de condensation.

b- Condensation avec le diméthyl-2,2 propanediol-1,3

Dans les mêmes conditions que précédemment, on met à réagir :

$(CH_3)_2SiCl_2$	0,390 mole	50 g
$HOCH_2C(CH_3)_2CH_2OH$	0,390 mole	40,3 g
$(C_2H_5)_3N$	0,780 mole	78,3 g
Ether anhydre		700 cm^3

Après réaction et élimination du solvant, on isole un produit brut qui est soumis à la distillation. Contrairement au cas précédent, celle-ci est très facile. On isole ainsi 35,4 g d'une fraction :

E_{25} : 55° n_D^{20} : 1,4172 d_4^{20} : 0,9305

RM calculé pour $C_7H_{16}O_2Si$: 43,56 ; trouvé : 43,26

Masse moléculaire :

calculé pour $C_7H_{16}O_2Si$: 160

trouvé : 150

Analyse $C_7H_{16}O_2Si$: Calc.% : C 52,50 H 10,00 Si 17,5

Tr. : 52,88 10,31 17,6

Nous avons obtenu le diméthylsila-1 dioxa-2,5 diméthyl-4,4 cyclohexane (Rdt.: 58%).

En résumé, on voit que l'encombrement dans le diméthyl-2,2 propanediol-1,3 conduit à isoler directement un monomère, alors qu'avec le propanediol-1,3, le produit de la réaction est un polymère que seule une forte élévation de la température, sous vide partiel, permet de transformer en monomère.

Nous pouvons donc conclure que l'encombrement des carbones non fonctionnels intervient également dans l'orientation de la réaction de condensation.

4- Etude par R.M.N. de la structure du polymère

a- Cas du diméthylsila-1 dioxa-2,7 cycloheptane

Considérons ce composé (I)et son tétramère avec ses deux formules possibles : grand cycle et complexe (II et III).

et d'un polyéthylène glycol (carbowax 2000 M). Dans les deux cas, les protons entrent en résonance pour une même fréquence : du point de vue de la résonance magnétique nucléaire, il n'y a donc pas de différence entre un composé cyclique et un polymère, voire un grand cycle. D'autre part, dans le spectre de ces composés en solution dans un solvant donneur de protons, on note un déplacement vers les champs faibles du pic correspondant aux protons en α de l'atome d'oxygène associé.

Nous avons enregistré les spectres de R.M.N. du monomère et du tétramère en solution dans CCl_4 avec benzène et tétraméthylsilane comme références internes. Les pics sont complexes mais symétriques, si bien que l'on peut pointer le centre de chaque massif sans difficulté.

Les valeurs trouvées sont les suivantes :

Monomère :

proton A	3,80 ppm
proton B	1,64 ppm

Tétramère :

proton A	3,63 ppm
proton B	1,58 ppm

On observe donc un déplacement des pics, ce qui est conforme à nos prévisions et à l'hypothèse d'un polymère par coordination.

b- Cas du tétraméthyldisila-2,6 tétraoxa-2,5,7,10 cyclodécane

L'étude de ce composé est encore plus caractéristique. Nous connaissons l'aptitude du dimère à se transformer en

octamère dans le temps. Nous avons donc préparé du dimère pur et mis en solution dans un tube R.M.N. avec le minimum de CCl_4 nécessaire à en effectuer la solution. Après avoir ajouté du tétraméthylsilane, nous avons scellé le tube et suivi l'évolution du spectre dans le temps (figure 18).

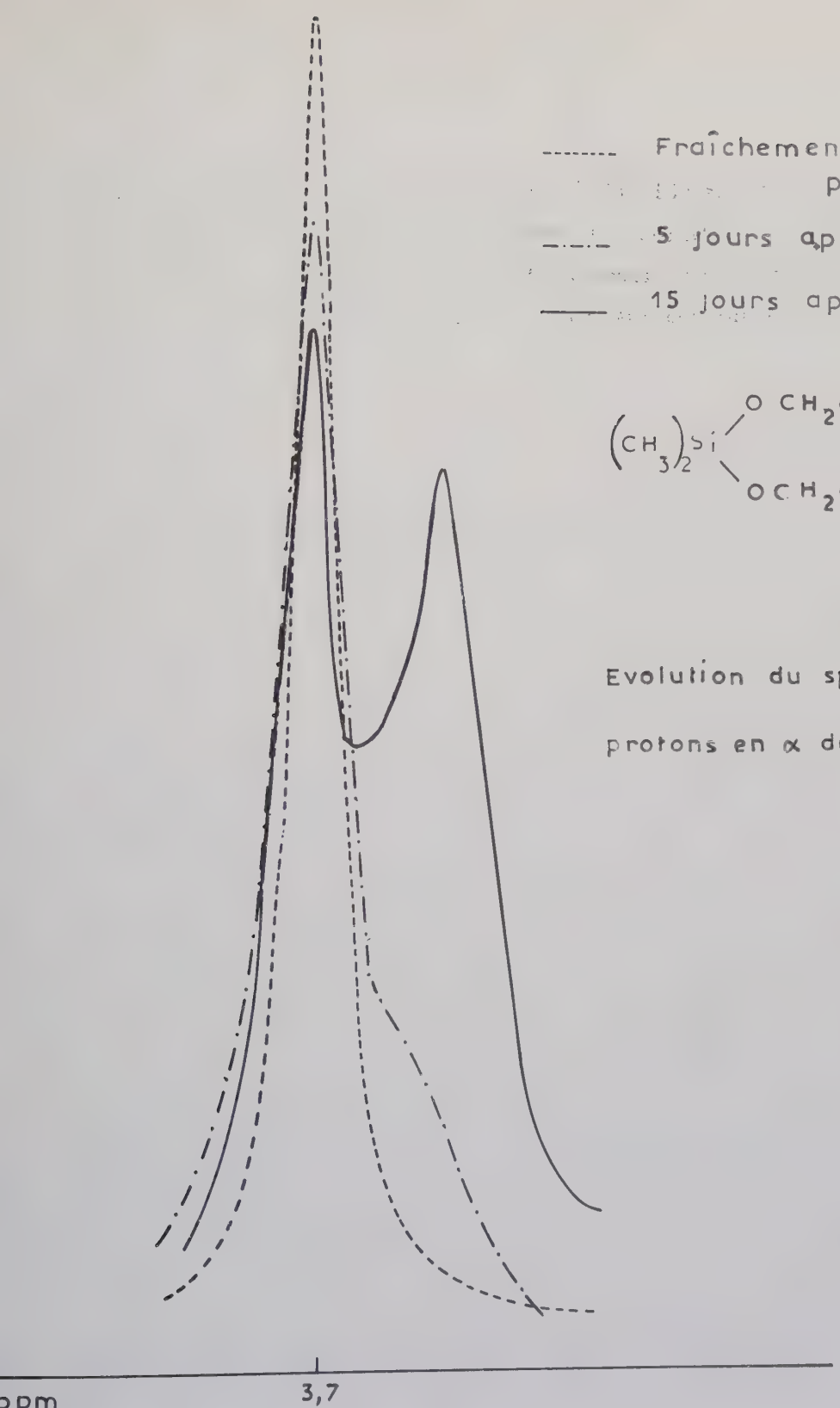
Comme nous pouvons le constater, au bout de cinq jours, un deuxième pic apparaît. Après quinze jours, les deux pics ont une intensité à peu près égale, comme le montre leur intégration. Le tube est alors ouvert et le spectre infrarouge effectué montre l'absence d'hydroxyle ; ceci exclut une évolution du spectre provenant de l'hydrolyse du dimère. Il est donc probable que la lente polymérisation est liée à l'apparition des liaisons de coordination, qui se traduit par la présence d'un deuxième pic correspondant aux protons en α des oxygènes liés.

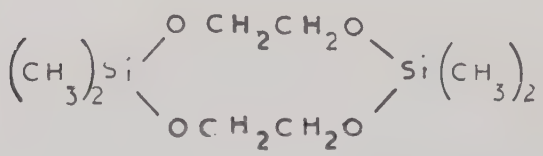
Résumé et conclusions

Nous apportons ainsi un faisceau de preuves de l'existence de liaisons de coordination dans le polymère :

- le rôle du solvant
- la nature des diols donnant lieu à une polymérisation (les plus encombrés conduisent uniquement à des molécules simples alors que la formation de chaînes ne devrait pas être empêchée par la taille des substituants des carbones fonctionnels et des carbones vicinaux)
- la structure déterminée par R.M.N.
- le degré de condensation des cycles
- la relative facilité de passage, dans certains cas, d'une forme polycondensée à une forme simple.

En conclusion, la résolution du problème de la nature des liaisons intervenant dans les dérivés de polyconden-





Evolution du spectre RMN des protons en α de l'oxygène.

Fig. 18

sation étudiés s'avère particulièrement complexe, tant par voie chimique que physicochimique. Il semble toutefois que les résultats expérimentaux que nous avons obtenus soient en faveur de l'hypothèse de l'existence de polymères par coordination.

CHAPITRE IV

COMPARAISON DES RESULTATS EN SERIE STANNIQUE ET SILICIEE

Nous avons vu que lors du passage d'une série à l'autre, la valeur limite de la chélation du diol à partir de laquelle on obtient un monomère, est très différente.

Or, R. CALAS et P. NICOU, faisant varier la nature des groupements liés au silicium (remplacement d'un méthyle par un hydrogène) ont mis en évidence des variations dans la structure du dérivé silicié de condensation obtenu.

On pouvait dès lors se demander si les conclusions apportées dans la série diméthylsiliciée étaient généralisables à la série dibutylstannique. Autrement dit, dans quelles mesures interviennent les deux influences : taille de l'atome central (Sn ou Si) et importance des groupes liés à cet atome (méthyle et butyle).

Pour étudier ce problème, deux solutions s'offraient à nous :

- synthétiser des diméthylstannadioxacycloalcanes
- ou bien des dibutylsiladioxacycloalcanes.

Nous avons écarté la première qui présentait le désaventage de l'emploi des molécules stanniques méthylées de toxicité non négligeable.

L'étude de la série dibutylsiliciée a donc été entreprise.

Le dibutyldichlorosilane, matière première de ces réactions, a été préparé selon la technique classique, par condensation du tétrachlorure de silicium sur le chlorure de butylmagnésium (34, 35). Cependant l'emploi du pentane au lieu de l'éther anhydre comme solvant a permis de mieux orienter la substitution vers la formation de dibutyldichlorosilane, et de faciliter l'extraction. Les rendements obtenus de cette manière sont très supérieurs à ceux obtenus précédemment avec l'éther, dépassant souvent 50%.

Réactions de condensation avec le dibutyldichlorosilane

Nous avons effectué les premières condensations selon la technique utilisée pour les dérivés diméthylés. Cependant, nous n'avons obtenu aucun résultat satisfaisant par cette méthode. En effet, les réactions ne sont jamais totales : il reste toujours des traces de dérivé halogéné et d'autre part, les pourcentages de polymères sont très élevés. De ce fait, les quantités de produits isolés pouvant correspondre à une maille simple sont trop faibles pour permettre leur identification.

Nous avons donc été amenés à effectuer les condensations dans le chloroforme de manière à défavoriser la formation de polymères au profit de mailles simples et de porter les réactifs à des températures plus élevées afin de faciliter la condensation.

Le but poursuivi étant la comparaison des séries diméthylsiliciées et dibutylsiliciées, nous avons choisi les diols en fonction de la force de leur chélation de manière à encadrer la limite observée dans le cas des dérivés diméthylés ($\Delta\nu$ de l'ordre de 40 cm^{-1}). Nous avons étudié les diols suivants :

	$\Delta\nu$
- butanediol-1,4	156 cm^{-1}
- propanediol-1,3	78 cm^{-1}
- pinacol	46 cm^{-1}
- dihydroxydicyclopentyle	40 cm^{-1}
- cyclohexanediol-1,2 cis	38 cm^{-1}
- propanediol-1,2	32 cm^{-1}

Le dihydroxydicyclopentyle a été préparé par duplication de la cyclopentanone (161, 162) alors que le cyclohexanediol-1,2 cis a été séparé de son isomère trans au moyen de sa combinaison acétonique (166).

Nous avons rapporté dans le tableau (III) les résultats obtenus.

Conclusion

Nous avons rassemblé les degrés de condensation des hétérocycles dibutylsiliciés dans le tableau suivant :

	Propanediol-1,2	Cyclohexanediol-1,2 cis	Dihydroxydicyclopentyle	Pinacol	Propanediol-1,3	Butanediol-1,4
$\Delta\nu$ cm^{-1}	32	38	40	46	78	156
MR Calc. mono	216	256	310	258	216	230
MR Calc. di	432	512	620	516	432	460
MR Trouvé	404	515	322	268	206	225
Rendement %	40	36	53	43	68	87
n_D^{20}	1,4490	1,4670	1,4732	1,4395	1,4398	1,4451
d_4^{20}	0,9315	0,9692	0,9656	0,9006	0,9132	0,9146
RM calculé	62,08	73,84	90,02	75,95	62,08	66,71
RM trouvé	62,09	73,33	90,07	75,42	62,31	66,93
C% calculé	61,11	65,62	69,67	65,12	60,00	62,60
C% trouvé	60,93	65,27	69,31	64,91	60,25	62,89
H% calculé	11,11	10,93	10,96	11,63	10,90	11,30
H% trouvé	11,40	11,03	11,05	11,86	11,20	11,30
Si% calculé	12,96	10,93	9,03	10,90	13,21	12,17
Si% trouvé	12,54	11,23	8,96	10,85	13,41	11,85
E°/mm. Hg	77-80/0,7	113/0,5	113/0,4	135-7/30	87/2	78/1

TABLEAU III

Diol	$\Delta\nu cm^{-1}$	Structure
Propanediol-1,2	32	Dimère
Cyclohexanediol-1,2 cis	38	Dimère
Dihydroxydicyclopentyle	40	Monomère
Pinacol	46	Monomère
Propanediol-1,3	78	Monomère
Butanediol-1,4	156	Monomère

$$(C_4H_9)_2SiCl_2 + HO\left[\begin{array}{c}|\\C\\|\end{array}\right]_nOH$$

Si nous les comparons avec ceux obtenus avec le diméthyldichlorosilane (cf.p.190) nous constatons leur identité.

Donc, le fait de remplacer les deux groupes méthyles par deux groupes butyles n'a pas d'influence sur la structure finale du produit de condensation.

Les variations observées dans la structure des dérivés de condensation par R. CALAS et P. NICOU, dans le cas du méthyldichlorosilane peuvent s'expliquer par la grande différence qui existe du point de vue stérique entre un hydrogène et un groupe alkyle. Dès que deux groupes méthyles sont présents, le fait de remplacer ceux-ci par d'autres radicaux, ne perturbe pas la structure des dérivés de condensation.

La seule différence importante que nous avons notée semble être la facilité de passage de la forme dimère à la forme monomère et vice-versa en série butylée. Cependant, les points d'ébullition des dimères en série butylée étant beaucoup plus élevés qu'en série méthylée, il est nécessaire de chauffer à des températures beaucoup plus importantes afin de les distiller : on

fournit donc une plus grande quantité d'énergie. Cette énergie suffit alors à les faire passer sous forme monomère : c'est ainsi qu'ils sont obtenus au cours de la distillation sans cependant être toujours isolés sous cette forme. Ce problème ne se pose pas en série méthylée, dans laquelle même les dimères sont très facilement distillables.

RESUME ET CONCLUSIONS

Nous avons rassemblé dans un tableau l'ensemble des résultats de la troisième partie, auxquels nous avons joint ceux obtenus par les auteurs précédents. (voir p. 224-225).

Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

- La structure des hétérocycles étudiés dépend de la nature du diol utilisé et de l'élément, silicium ou étain, qui le constitue.

- La simple mesure de la chélation dans le diol permet de prévoir pour un dérivé organométallique donné, la structure du produit de la réaction.

- On observe en série siliciée des phénomènes de polymérisation. Il faudra les attendre chaque fois que l'on fait réagir un diol primaire. Nous avons vu que l'hypothèse de complexes par coordination pouvait être retenue pour les interpréter.

Nous n'avons jamais isolé de tels polymères en série organostannique. Cependant, une étude infrarouge en cours montre que les spectres de certains composés sont extrêmement diffé-

rents en solution et à l'état dispersé. Ce phénomène intervient surtout pour des diols au moins une fois primaire, alors qu'il n'en est rien pour les autres. Il est donc possible que de tels composés existent en série stannique : les liaisons qui en sont responsables paraissent beaucoup plus faibles.

		$\Delta\nu$ cm^{-1}	$MeSiHCl_2$	Me_2SiCl_2
I	Hexanediol-1,6	0		P
II	Cyclohexanediol-1,3 trans	0		P
III	Mesohydrobenzoïne	25		D
IV	Ethylène glycol	28		D P
V	Cyclohexanediol-1,2 trans	31		D
VI	Propanediol-1,2	31		D P
VII	Isobutylène glycol	31		D P
VIII	Cyclohexanediol-1,2 cis	38		D
IX	Dihydroxydicyclopentyle	40	D	M
X	Isohydrobenzoïne	41		M
XI	Dihydroxydicyclohexyle	45	D	M
XII	Butanediol-2,3	42 49		
XIII	Pinacol	46	D	M
XIV	Butène-2 diol-1,4 cis	65		M P
XV	Cyclohexanediol-1,3 cis	75		M
XVI	Propanediol-1,3	78		M
XVII	Butanediol-1,3	80		M
XVIII	Pentanediol-2,4	94		
XIX	Méthyl-2 pentanediol-2,4	85		
XX	Diméthyl-2,4 pentanediol-2,4	83		
XXI	Pentanediol-1,5	135		M
XXII	Butanediol-1,4	156		M P

	$SiCl_4$	$(\varphi O)_2SiCl_2$	$(ChO)_2SiCl_2$	Bu_2SiCl_2	$Bu_2Sn(OMe)_2$
I	P	P	P		
II					
III					
IV		D P	P		D
V					
VI				D	D
VII					
VIII				D	
IX				M	
X					
XI	M				
XII					D
XIII	M		M	M	D
XIV					
XV					
XVI			M P	M	D
XVII	M				D
XVIII					D
XIX					D
XX					D
XXI					M
XXII	M		M P	M	M

RESUME ET CONCLUSION

Au cours de nos recherches, nous avons envisagé l'étude des alcoxyétains aux différents points de vue de la synthèse, de la structure et de la réactivité.

Nous avons proposé une nouvelle méthode de synthèse des monoalcoxyétains. Les radiations ultraviolettes s'avèrent être un catalyseur très efficace pour les réactions d'addition des hydrures d'étain aux liaisons multiples : dans le cas des liaisons éthyléniques, elles permettent ou favorisent les additions. En ce qui concerne les dérivés carbonylés, leur emploi provoque l'addition et on obtient ainsi les alcoxyétains correspondants aux cétones de départ. Nous avons montré depuis que même lors des réactions effectuées par simple effet thermique, il est possible d'isoler une certaine proportion d'alcoxyétain d'addition. Dans tous les cas, les réactions d'addition concurrencent la classique réaction de réduction et nous avons déterminé l'importance du rôle de la température dans les rendements relatifs en produits de réaction. Nous avons ainsi défini les conditions expérimentales optimales d'obtention de chacune d'elles.

Le mécanisme des réactions des hydrures d'étains sur le carbonyle a été abordé du point de vue stéréochimique et cinétique. Nous avons pu faire apparaître dans la réduction et l'addition une étape intermédiaire commune. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une réaction d'hydrogénolyse dont nous avons évalué l'importance de l'intervention par étude cinétique.

Nous avons d'autre part étudié la réactivité des alcoxyétains vis à vis des réactifs nucléophiles. Les chlorosilanes en particulier permettent une réaction d'échange très facile conduisant aux alcoxysilanes.

Nous avons également mis en évidence des réactions intervenant avec des agents nucléophiles plus faibles comme les halogénures d'alkyle qui, dans certains cas, provoquent une scission de la liaison Sn-O-C. Avec les dialcoxyétains, cette réaction peut ne pas être totale et se limiter à une monosubstitution conduisant aux halogénures d'alcoxydibutylétains. Nous avons infirmé à leur sujet l'hypothèse d'une association entre deux molécules de diméthoxy- et de dibromure de dibutylétain.

Grâce à leurs deux centres réactifs, hydroxyle et halogène, les halohydrines peuvent provoquer soit une transalcoxylation soit une scission du chaînon alcoxystannique. Nous avons montré que l'halogénoalcoxyétain provenant de la première réaction se dégrade par une réaction d'élimination. Celle-ci est intermoléculaire lors des réactions avec les α halohydrines (conduisant à un hétérocycle dioxygéné) et intramoléculaire pour les γ halohydrines (on obtient alors un hétérocycle monooxygéné). Les β halohydrines par contre, conduisent à des halogénoalcoxydibutylétains.

Les dérivés $\alpha\omega$ dihalogénés réagissent également sur les stannoxanes et leurs réactions correspondent étroitement à celles des halohydrines sur le méthoxytributylétain. En particulier, les mêmes hétérocycles oxygénés sont obtenus, ce qui nous a conduit à proposer comme étape commune dans le déroulement de ces deux réactions, la formation d'un halogénoalcoxyétain intermédiaire plus ou moins stable.

Nous avons enfin abordé l'étude des stanna- et silaoxacycloalcanes. Nous avons mis au point pour les premiers une méthode de préparation qui conduit à des produits très purs : réaction du diméthoxydibutylétain sur différents diols. On obtient, selon le diol utilisé, des composés monomères ou dimères. Cependant la relative instabilité de certains dimères nous a conduit à envisager l'hypothèse de l'existence de liaisons de coordination dans

ces molécules. Les méthodes physicochimiques nous ont permis de préciser leur structure et de conclure que les dimères obtenus ne comportent aucune liaison de ce type.

L'interprétation de ces différents résultats a été abordée et nous avons pu montrer que la simple considération de la force de la chélation du diol utilisé permet de prévoir la structure du dérivé de condensation correspondant. L'application de cette observation à des diols stéréoisomères nous a permis d'effectuer des séparations d'isomères beaucoup plus aisément que par les méthodes classiques.

Par ailleurs, d'importants résidus étant obtenus dans certaines réactions avec le diméthyldichlorosilane, nous les avons étudiés du point de vue de leur nature, de leur formation, de leur importance en fonction du solvant et de l'encombrement stérique des diols de départ. Ces différents résultats nous ont permis de proposer pour ces dérivés une structure correspondant à plusieurs molécules de monomère liées entre elles par coordination.

Enfin, la comparaison des dérivés de condensation en série dibutylsiliciée et dibutylstannique, nous a permis de constater que la force de la chélation pour les domaines d'existence des formes mono- et dimères est très différente pour les deux séries.

BIBLIOGRAPHIE

1- P.PFEIFFER, R.LEHNARDT, H.LUFTENSTEINER, R.PRADE, K.SCHNURMANN, et P.TRUSKIER.- Z. anorg. Chem., 1910, 68, 102.
2- M.FARNSWORTH et J.PEKOLA.- Anal. Chem., 1959, 31, 410.
3- K.A.KOCHESHKOV.- Ber., 1928, 61, 1659.
4- H.GILMAN et W.B.KING.- J. amer. chem. Soc., 1929, 51, 1213.
5- H.GILMAN et S.D.ROSENBERG.- J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 3592.
6- A.BYGDEN.- Silicium als Vertrerer des Kohlenstoffs organicher Verbindungen, Uppsala, 1916, p. 74.
7- K.G.DENBIGH.- Trans. Faraday Soc., 1940, 68, 936.
8- E.L.WARRICK.- J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 2455.
9- R.WEST et E.G.ROCHOW.- J. amer. chem. Soc., 1952, 74,2490.
10- A.CAHOURS.- Ann. Chem., 1859, 3, 46.
11- A.LADENBOURG. Ann. Suppl., 1872, 8, 55.
12- G.J.M.VAN DER KERK et J.G.A.LUIJTEN.- J. appl. Chem., 1954, 4, 307.
13- J.G.A.LUIJTEN et G.J.M.VAN DER KERK.- Investigation in the field of organotin chemistry. Tin Research Institute, Greenford, Middlesex, England, 1955, p.106.
14- W.P.NEUMANN.- Ann. Chem., 1962, 653, 157.
15- H.JENKER et H.W.SCHMIDT.- Brevet allemand n° 1048275, 1956.
16- D.WITTENBERG.- Ann. Chem., 1962, 654, 23.
17- W.J.POPE et S.J.PEACHEY.- Proc. chem. Soc., 1903, 19, 290.
18- P.PFEIFFER et K.SCHNURMANN.- Ber., 1904, 37, 319.
19- F.B.KIPPING.- J. chem. Soc. 1928, 7365.
20- E.KRAUSE.- Ber., 1918, 51, 1447.
21- A.WERNER et P.PFEIFFER.- Z. anorg. Chem., 1898, 17, 82.
22- Z.M.MANULKIN.- Zh. obshch. Khim., 1943, 13, 42.
23- Z.M.MANULKIN.- Zh. obshch. Khim., 1946, 14, 1047.
24- E.KRAUSE.- Ber., 1918, 51, 912.
25- G.BAHR.- Z. anorg. Chem., 1948, 246, 107.
26- R.N.MEALS.- J.org. Chem., 1944, 9, 211.
27- K.SISIDO et Y.TAKEDA.- J. org. Chem., 1961, 26, 2301.
28- K.SISIDO, Y.TAKEDA et Z.KINUGAWA.- J. amer. chem. Soc. 1961, 83 538.
29- H.MATSUDO, H.TAIRGUKI, et S.MATSUDO.- J. chem. Soc. Japan 1962, 35, 208.
30- K.A.KOCHESHKOV.- Ber., 1929, 62, 996.
31- K.A.KOCHESHKOV, et M.M.NAD.- Ber., 1934, 67, 717.
32- K.A.KOCHESHKOV, M.M.NAD et A.P.ALEXANDROV.- Ber., 1934, 67,1943.
33- N.J.JONES, W.C.DAVIES, S.T.BOWDEN, C.EDWARDS, V.E.DAVIES et L.H.THOMAS.- J. chem. Soc., 1947, 1446.
34- A.E.FINHOLT, A.C.BOND Jr. et H.I.SCHLESINGER.- J.amer. chem. Soc., 1947, 69, 1199.
35- A.E.FINHOLT, A.C.BOND Jr, K.E.WILZBACH et H.I.SCHLESINGER.- J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 2692.
36- H.G.KUIVILA et O.F.BEUMEL Jr.- J.amer. chem. Soc., 1961, 83, 1246.
37- G.P.MACK.- Brevet américain n° 2745820, Chem. Abstr., 1957, 51 6219.

38- M.LESBRE et R.BUISSON.- Bull. Soc. chim., 1957, 1204.
39- D.SEYFERTH et E.G.ROCHOW.- J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 1302.
40- A.Ya. YAKUBOWITCH, S.P.MAKAROV et G.I.GRAVILOW.- Zh. obshch. Khim., 1952, 22, 1788.
41- A.Ya. YAKUBOWITCH, S.P.MAKAROV, V.A.GINSBURG, G.I.GRAVILOV, et E.N.MERKULOVA.- Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1950, 72, 69.
42- G.J.M. VAN DER KERK, J.G.A.LUIJTEN et J.G.NOLTES.- Chem. and Ind., 1956, 352.
43- G.J.M.VAN DER KERK, J.G.NOLTES et J.G.A.LUIJTEN.- J. appl. Chem., 1957, 7, 356.
44- G.J.M.VAN DER KERK et J.G.NOLTES.- J. appl. Chem.,1959, 9, 106.
45- J.G.NOLTES et G.J.M.VAN DER KERK.- Fonctionnally substituted organotin compounds. Tin Research Institute Greenford, 1958.
46- M.PEREYRE.- Thèse, Bordeaux, 1965.
47- J.G.NOLTES et G.J.M.VAN DER KERK.- Chem. and Ind., 1959, 294.
48- K.TAMARU.- J. Phys. Chem., 1956, 60, 610.
49- L.H.SOMMER, E.W.PIETRUSZA et F.C.WHITMORE.- J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 188.
50- L.H.SOMMER, F.P.MACKAY, O.W.STEWART et P.G.CAMPBELL.- J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 2764.
51- L.GOODMAN, R.M.SILVERSTEIN et A.BENITEZ.- J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 3073.
52- J.L.SPEIER, R.ZIMMERMAN et J.A.WEBSTER.- J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 2278.
53- R.FUCHS et H.GILMAN.- J.org. Chem.,1957, 22, 1009.
54- R.CALAS, J.VALADE et J.C.POMMIER.- C.R. Acad. Sci., 1962, 255, 1450.
55- J.VALADE et J.C.POMMIER.- Bull. Soc. chim., 1963, 199.
56- J.C.POMMIER et J.VALADE.- Bull. Soc. chim., 1963, 951.
57- W.P.NEUMANN.- Angew. Chem., 1961, 73, 768.
58- M.PEREYRE et J.VALADE.- C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 4785.
59- H.C.CLARK et J.T.KWON.- Canad. J. Chem., 1964, 42, 1288.
60- G.J.DEL FRANCO, P.RESNICK et C.R.DILLARD.- J. organometallic. Chem., 1965, 4, 57.
61- W.P.NEUMANN et R.SOMMER.- Ann. Chem.,1964, 10, 675.
62- H.BOUAS-LAURENT.- Thèse, Bordeaux.,1964.
63- A.N.NESMEYANOV, A.E.BORISOV et A.N.ABRAMOVA.- Doklady Akad. Nauk.S.S.S.R.Otdel. Khim. Nauk., 1946, 647.
64- W.P.NEUMANN.- Angew. Chem., 1963, 165.
65- S.F.A.KETTLE.- J. chem. Soc., 1959, 2936.
66- S.N.USCHAKOV et A.M.ITEMBERG.- Zh. obshch. Khim., 1937, 7, 2495.
67- J.VALADE.-Thèse, Bordeaux, 1960.
68- L.H.SOMMER, M.G.GOLDBERG, E.DORFMAN et F.C.WHITMORE.- J. amer. chem. Soc., 1946, 68,1085.
69- M.GUEDRAS.- C.R. Acad.Sci., 1901, 133, 1011.
70- R.CALAS et N.DUFFAUT.- C.R. Acad. Sci.,1957, 245, 906.
71- R.CALAS, N.DUFFAUT et J.VALADE.- Bull. Soc. chim., 1958, 751.
72- R.CALAS, J.VALADE et M.BIENSAN.- Bull. Soc. chim., 1960, 212.
73- R.CALAS, M.R.JOSIEN, J.VALADE et M.VILLANNEAU.- C.R. Acad. Sci. 1958, 247, 2008.

74- R.CALAS, J.VALADE et J.C.MILEO.- Bull. Soc. chim.,1961, 2213.
75- M.LESBRE et J.SATGE.- C.R. Acad. Sci.,1962, 254, 1453.
76- M.B.KUIVILA et O.F.BEUMEL.- J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 3798.
77- J.G.NOLTES et G.J.M.VAN DER KERK.- Chem. and Ind., 1959, 294.
78- J.VALADE, M.PEREYRE et R.CALAS.- C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 1216.
79- W.P.NEUMANN, H.NIERMANN et R.SOMMER.- Angew. Chem., 1961, 73, 768.
80- W.P.NEUMANN et H.NIERMANN.- Ann. Chem., 1965, 683, 11.
81- J.VALADE et M.PEREYRE.- C.R. Acad. Sci., 1962, 254, 3693.
82- G.P.MACK et E.PARKER.- Brevet américain n° 2.727.917, Chem. Abstr., 1956, 50, 10761.
83- O.F.BEUMEL Jr.- Ph. D. Thesis, Durham 1960.
84- W.P.NEUMANN et E.HEYMANN.- Ann. Chem., 1965, 683, 11.
85- A.J.LEUSINK et J.G.NOLTES.- Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1965, 84, 585.
86- G.S.HAMMOND et P.A.LEERMAKERS.- J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 208.
87- A.K.SAWYER.- J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 537.
88- H.G.KUIVILA.- Advances in Organometallic chemistry, Academic Press, New York.,1964.
89- J.VALADE, M.PEREYRE, J.C.POMMIER et R.CALAS.- XIX° Congrès de Chimie Pure et Appliquée, Londres 1963, Volume Abstract A p.170.
90- J.C.POMMIER et J.VALADE.- Bull. Soc. Chim., 1965, 975.
91- C.EABORN.- Organosilicon Compounds, Butterworth, Londres 1960, p. 293.
92- H.M.J.C.CREEMERS et J.G.NOLTES.- Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1965, 84, 590.
93- J.VALADE, M.PEREYRE, J.C.POMMIER et G.COLIN.- Résultats non publiés.
W.P.NEUMANN.- Ann. Chem., 1966, 691, 1.
94- L.GOODMAN, R.M.SILVERSTEIN et A.BENITEZ.- J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 3073.
95- W.P.NEUMANN et E.HEYMANN.- Angew. Chem. Internat. Ed., 1963, 75, 166.
96- E.SMOLIN.- Tetrahedron Letters, 1961, 143.
97- S.WEBER et E.I.BECKER.- J. org. Chem., 1962, 27, 1258.
98- A.MARCHAND, J.MENDELSOHN et J.VALADE.-C.R. Acad. Sci., 1964, 259, 1737.
99- J.MENDELSOHN, A.MARCHAND et J.VALADE.-C.R. Acad. Sci., 1965, 261, 135.
100- J.MENDELSOHN, A.MARCHAND et J.VALADE.- J. organometallic Chem., 1966, 6, 25.
101- V.BAZANT, V.CHVALOVSKY et J.RATHOUSKI.- Organosilicon Compounds, Academic Press, Londres 1965.
102- J.C.POMMIER, M.PEREYRE et J.VALADE.- C.R. Acad. Sci., 1965, 260, 6397.
103- J.C.POMMIER et J.VALADE.- Bull. Soc. Chim., 1965, 1257.
104- R.C.MEHROTRA et V.D.GUPTA.- J. organometallic Chem., 1965, 4, 145.

105- J.VALADE, M.PEREYRE, J.MENDELSOHN, A.J.VALADE et B.BELLEGARDE.- Bull. Soc. chim., 1965, 2694.
106- M.PEREYRE et J.VALADE.- C.R. Acad. Sci., 1965, 260, 581.
107- E.BROUSSE.- Thèse 3è Cycle, Bordeaux, 1964.
108- J.I.BAUKOV, G.S.BURLACHENKO et I.P.LUTSENKO.- J. organometallic. Chem., 1965, 3, 478.
109- J.G.A.LUIJTEN et G.J.A. VAN DER KERK.- Investigations in the field of organotin chemistry, Tin Research Institute, Greenford, Middlesex, England, 1955, p.69.
110- J.C.POMMIER et J.VALADE.- C.R. Acad. Sci., 1965, 260, 4549.
111- D.L.ALLESTON et A.G.DAVIES.- J. chem. Soc., 1962, 2050.
112- R.OKAWARA et M.WADA.- J. organometallic Chem., 1963, 1, 81.
113- J.C.POMMIER et J.VALADE.- Bull. Soc. chim., 1965, 2697.
J.C.POMMIER et J.VALADE.- Tetrahedron Letters (sous presse).
114- J.F.NORRIS et R.S.MULLIKEN.- J. amer. chem. Soc., 1920, 42, 2093.
115- J.LICHTENBERGER et R.LICHTENBERGER.- Bull. Soc. chim., 1948, 1002.
116- E.M.RODD.- The Chemistry of carbon compounds, Tome IV, p. 1604.
117- R.PIEKOS et A.RADECKI.- Roczniki Chem., 1965, 39, 765.
118- I.F.LUTSENKO, S.V.PONOMAREV et O.P.PETRII.- Zh. obshch Khim., 1962, 32, 896.
119- M.F.SHOSTAKOVSKII, N.V.KOMAROV, J.S.GUSEVA, V.K.MISUYNAS, A.M.SKLYANOVA et T.D.BURNASHOVA.- Doklady Akad. Nauk SSSR., 1965, 163, 390.
120- M.F.SHOSTAKOVSKII, V.M.VLASOV, R.G.MIRSKOV et I.M.KOROTAEVA.- Zh. obshch. Khim., 1965, 35, 401.
121- W.GERRARD et R.G.REES.- J. chem. Soc., 1964, 3510.
122- V.M.VLASOV et R.G.MIRSKOV.- Zh. obshch. Khim., 1965, 35, 1121.
123- R.A.CUMMINS et P.DUNN.- Australian J. Chem., 1964, 17, 185.
124- G.S.SASIN, A.L.BARBOR et R.SASIN.- J. org. Chem., 1958, 23, 1366.
125- B.BELLEGARDE, M.PEREYRE, J.C.POMMIER et J.VALADE.- Bull. Soc. chim., 1966, 2134.
126- B.N.DOLGOV, N.P.KHARITONOV et M.G.VORONKOV.- Zh. obshch. Khim., 24, 1178, 1954. Chem. Abstr., 49, 12275, 1955.
127- R.A.BENKESER, H.LANDESMAN et D.FOSTER.- J. amer. chem. Soc., 74, 648, 1952.
128- T.TANAKA et R.OKAWARA.- Bull. Soc. chim. Japan, 28, 364, 1965. Chem. Abstr., 52, 15421, 1958.
129- P.NICOU.- Thèse 3è Cycle, Bordeaux, 1959.
130- MAC DIRHIAN.- Organic Synthesis, Reinhold Publishing Corporation New York 1957, p. 195.
131- E.W.SPANAGEL et W.H.CAROTHERS.- J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 930.
132- E.J.SALMI.- Ber. 1938, 71 B, 1803.
133- E.J.SALMI et V.KANNIKO.- Ber. 1939, 72, 600.
134- R.M.KRIEBLE et C.A.BURKHARD.- J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 2689.
135- H.STAUDINGER et W.HAHN.- Makromol. Chem., 1953, 11, 24.

136- H.STAUDINGER et W.HAHN.- Brevet allemand n°929189, Chem. Abstr., 1956, 50, 4241.
137- W.HAHN.- Makromol. Chem., 1953, 11, 51.
138- F.S.KIPPING et J.T.ABRAMS.- J. chem. Soc., 1944, 81.
139- S.D.RADOSAVLJEVIC, M.D.DRAGOJEVIC et M.S.JACOVIC.- Glasnik. Khem. Drushtva. Beograd.,1955, 20, 273.
140- M.S.JACOVIC.- Z.anorg. allg. chem., 1956, 288, 324.
141- M.G.VORONKOV, V.P.DAVYDOVA et B.N.DOLGOV.- Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1958, 698.
142- M.M.SPRUNG.- J. org. Chem., 1958, 23, 58.
143- M.M.SPRUNG.- J. org. Chem., 1958, 23, 1530.
144- R.CALAS et P.NICOU.- C.R. Acad. Sci., 1959, 249, 1011.
145- R.CALAS, J.BOUCHILLOUX et J.VALADE.-C.R. Acad. Sci. (sous presse) J.BOUCHILLOUX.- Thèse 3° cycle, Bordeaux, 1964.
146- J.BORNSTEIN, B.R.LALIBERTE, T.M.ANDREWS et J.C.MONTERMOSO.- J. org. Chem.,1959, 24, 886.
147- S.L.BURT et N.J.PLAINFIELD.- Brevet américain n°2583084, Chem. Abstr.,1953, 47, 146.
148- BAKELITE CORP.- Brevet anglais n° 664133, Chem. Abstr.,1952, 46, 11230.
149- H.E.RAMSDEN et C.K.BANKS.- Brevet américain n°2789994, Chem. Abstr., 1957, 51, 14786.
150- G.P.MACK et E.PARKER.- Brevet américain n°2727917, Chem. Abstr., 1956, 50, 10761.
151- J.C.POMMIER et J.VALADE.- Bull. Soc. chim.,1965, 1257.
152- R.WEST, R.H.BANEY et D.L.POWEL.- J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 6269.
153- M.HANACK.- Conformation theory, Academic Press, Londres., 1965, p. 302.
154- H.BUC.- Ann. Chim., 1963, 8, 409.
155- J.VALADE, J.MENDELSOHN et A.MARCHAND.- Résultats non publiés.
156- R.E.REEVES et J.P.JUNG.- J. amer. chem. Soc.,1949, 71, 209.
157- L.P.KHUN. J. amer. chem. Soc., 1952, 76, 2492.
158- A.D.PETROV et E.A.CERNISEV.- Doklady. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1952, 86, 737.
159- J.PLAZANET.- Thèse de Docteur-Ingénieur, Bordeaux.,1965.
160- C.FEUGEAS.- Bull. Soc. chim., 1964, 1893.
161- E. de B.BARNETT et C.A.LAWRENCE.- J. chem. Soc., 1935, 2, 1106.
162- N.D.ZELINSKII et N.V.ELAGINA.- C.R. Acad. Sci. U.R.S.S., 1945, 49, 568. Chem. Abstr., 1946, 40, 6058.
163- J.BOESEKEN et P.H.HERMANS.- Ber., 1922, 55, 3758.
164- J.BOESEKEN.- Ber., 1923, 56, 2411.
165- H.G.DERX.- Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 1922, 41, 312.
166- J.BOESEKEN et P.H.HERMANS.- Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 1921, 40, 725.
167- J.BOESEKEN.- Ber., 1913, 46, 1913.
168- J.DALE.- J. chem. Soc., 1961, 922.
169- H.J.EMELEUS et J.J.ZUCKEMANN.- J. organometallic Chem., 1964, 1, 328.

170- O.J.SCHERER, J.SCHMIDT, J.WOKULAT et M.SCHMIDT.- Z.Naturfor., 1965, 20, 183.
171- R.ADAMS et F.W.ADAMS.- Synthèse Organique, Masson, Paris.,1935, p.318.
172- R.K.INGHAM, S.D.ROSEMBERG et H.GILMAN.- Chem. Rev.,1960, 60, 508.
173- R.OKAWARA.- Proc. chem. Soc., 1961, 383.
174- D.L.ALLESTON, A.G.DAVIES et B.N.FIGGIS.- J. chem. Soc., 1961, 457.
175- D.L.ALLESTON, A.G.DAVIES, M.HANCOCK et R.F.M.WHITE.- J. chem. Soc., 1963, 5469.
176- D.L.ALLESTON, A.G.DAVIES et M.HANCOCK.- J. chem. Soc. Suppl. n°1, 1964, 5744.
177- W.J.CONSIDINE, J.J.VENTURA, A.J.GIBBONS Jr. et A.BOSS.- Canad. J. Chem., 1963, 41, 1239.
178- R.H.BANEY, K.J.LANE, R.WEST et L.S.WHATLEY.- Chem. and Ind., 1959, 1129.
179- L.PAULING.- The nature of the chemical bond. Cornell University Press. Londres (1945).
180- J.C.POMMIER et J.VALADE.- Bull. Soc. chim., 1965, 2696.
181- W.RIGBY.- J. chem. Soc., 1949, 1586.
182- M.F.CLARKE et L.N.OWEN.- J. chem. Soc., 1950, 2013.
183- E.H.RODD.- The chemistry of carbon compounds. Elsevier Tome II p. 164.
184- R.D.GILLARD et H.M.IRVING.- Chem. Rev., 1965, 605.
185- W.THEILACKER.- Z. anorg. allg. chem., 1937, 161, 234.
186- W.J.CONSIDINE.- J.organometallic. Chem. 1966, 5, 263.
187- J.MENDELSOHN, J.C.POMMIER et J.VALADE.- C.R. Acad. Sci., 1966, 263, 921.
188- J.C.POMMIER et VALADE.- J. organometallic Chem. (sous presse)
189- I.P.GOL'DSHTEIN, N.N.ZEMLYANSKII, O.F.CHAMAGINA, E.N.GUR'YANOVA, E.N.PANOV, N.A.SLOVOKHOTOVA et K.A.KOCHESHKOV.- Doklady. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1965, 163, 880.
190- M.WADA, M.SHINDO et R.OKAWARA.- J. organometallic. Chem., 1963, 1, 95.
191- B.R.LALIBERTE, W.DAVIDSOHN et M.C.HENRY.- J. organometallic. Chem., 1966, 6, 526.
192- A.J.LEUSINK.- Ph. D. Thesis, Utrecht., 1966.
193- J.VALADE, J.MENDELSOHN et J.C.POMMIER.-Travaux en cours.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
TECHNIQUES GENERALES ET MATIERES PREMIERES	
I Techniques générales	7
1- Dosage des éléments	9
2- Constantes physiques	10
3- Caractérisations physicochimiques	11
II Matières premières	14
PREMIERE PARTIE : Nouveau mode de formation de la liaison Sn-O-C : Addition des hydrures d'étain au carbonyle.	
CHAPITRE I : Addition des hydrures d'étain catalysée par les radiations ultraviolettes : cas des composés éthyléniques fonctionnels.	
A- Généralités	25
B- Réactions d'addition	29
1- Cas des liaisons éthyléniques ne conduisant pas à l'hydrostannation par simple effet thermique.	29
a- Carbures	29
b- Alcools	30
c- Esters	32
d- Ether oxydes	34
2- Compétition hydrostannation-hydrogénolyse	38
a- Chlorure d'allyle	39
b- Chlorure d'undécényle	40
3- Commentaires et conclusion	41
CHAPITRE II : Addition des hydrures d'étain catalysée par les radiations ultraviolettes : cas des carbonyles cétoniques.	43
I- Mise en évidence et étude des réactions d'addition des hydrures d'étain sur le carbonyle	46

A- Cyclohexanone 48
B- Acétophénone 51
C- Diethylcétone 52
D- Méthylcyclohexanones 54

II- Facteurs influençant la nature des réactions observées : conditions optimales de l'addition et de la réduction. 57

1- Effet thermique seul 57
2- Effet thermique avec catalyse ultraviolette 62

CHAPITRE III : Mécanisme de l'action des hydrures d'étain sur le carbonyle.

I- Généralités 66
II- Etude du mécanisme 69

A- Etude stéréochimique 72

1- Réduction 72
2- Addition 75
3- Discussion des résultats 76

B- Nature et conditions d'obtention des réactions secondaires. 78

1- Mise en évidence de la réaction d'hydrogénolyse. 78
2- Etude cinétique de l'hydrogénolyse 80
3- Evaluation des réactions secondaires dans des cas particuliers. 85

III- Mécanisme proposé 89

DEUXIEME PARTIE : Réactivité et propriétés nouvelles de la liaison Sn-O 93

CHAPITRE I : Scission par les halogénosilanes 97

A- Monoalcoxyétains 98
B- Diméthoxydibutylétain 100
C- Stannaoxacycloalcanes 101
D- Dérivés énoxylés 103

CHAPITRE II : Scission par les dérivés halogénés organiques 104
A- Monoalcoxyétains 109
B- Dialcoxyétains 110
C- Stannaoxacycloalcanes 125

CHAPITRE III : Réactions des halohydrines avec les a.-coxyétains 128

1- α halohydrine 129
2- γ halohydrine 130
3- β halohydrine 131

CHAPITRE IV : Réactions de dérivés αω dihalogénés avec les stannoxanes

1- Dibromo-1,2 éthane 139
2- Dibromo-1,4 butane 142
3- Dibromo-1,5 pentane 143
4- Dibromo-1,3 propane 145
5- Commentaires et conclusions 147

TROISIEME PARTIE : Synthèse et structure de stanna- et sila- oxacycloalcanes. Historique et résultats antérieurs 149 151

CHAPITRE I : Stannaoxacycloalcanes : synthèse et structure. 157

A- Synthèse des stannaoxacycloalcanes 158

1- Condensations avec les diols α 158
2- Condensations avec les diols β 163
3- Condensations avec les diols γ et δ 170

B- Structure des hétérocycles isolés 171

1- Cas particuliers des diols β
2- Structure des dimères
3- Essai d'une interprétation géométrique de la structure des hétérocycles. 182

CHAPITRE II : Règles de prévision de la structure des sila- et stanna- oxacycloalcanes 189

1- Vérification expérimentale : cas des cyclohexanediols-1,3 191

2- Incidences de la chélation sur la structure : relation entre la valeur de la chélation et la gauchissement de la molécule. 196

CHAPITRE III : Etude de réactions secondaires de polycondensation en série siliciée 199

1- Condensation du butanediol-1,4 avec le diméthyldichlorosilane 201

2- Conditions d'obtention du polymère : rôle du solvant 204

3- Rôle de l'encombrement stérique : cas des propanediols-1,3 208

4- Etude par R.M.N. de la structure du polymère 211

CHAPITRE IV : Comparaison des résultats en série stannique et siliciée 217

RESUME et CONCLUSIONS 227

BIBLIOGRAPHIE 233

TABLE DES MATIERES 241

D E U X I E M E T H E S E

proposition donnée par la Faculté

EFFET MÖSSBAUER, APPLICATION A L'ETAIN

Vu et approuvé
Bordeaux, le décembre 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le décembre 1966.
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN